ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Director: Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

NOVIEMBRE-DICIEMBRE 1970 — Entregas V-VI — TOMO CXC

SUMARIO

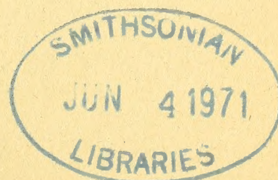
Pág.

SERIE II. CIENCIAS APLICADAS Nº 21

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

BUENOS AIRES
Avda. Santa Fe 1145

1970



Impreso en Imprenta Coni S.A.C.I.F.I., Perú 684, Buenos Aires, República Argentina

LA ESENCIA DE « TAGETES MINUTA » L.

POR SARA H. L. DE MUCCIARELLI Y ADOLFO L. MONTES *

RESUMEN

El estudio analítico de un aceite esencial de *Tagetes minuta* L. aislado de plantas crecidas en San Luis confirmó la presencia en él de varios componentes hallados en estudios anteriores, como tagetonas, dimetiloctenona, ocimeno, limoneno, linalol y carvona y permittó identificar otros como alfa pineno, canfeno, beta pineno, beta felandreno, geraniol, alcohol feniletílico, salicilaldehido, ácidos fórmico y acético y sus ésieres y ácidos balsámicos.

SUMMARY

The analytical examination of an essential oil of *Tagetes minuta* L. isolated from plants grown in San Luis confirmed several components previously identified as tagetones, dimethyloctenone, ocimene, limonene, linalool and carvone and let the dectetion of others as alfa pinene, canphene, beta pinene, beta phellandrene, geraniol, phenylethylalcohol, salicylaldehyde, formic and acetic acids and its esters et balsamic acid.

La *Tagetes minuta* L. o *Tagetes glandulifera* Schrank es una herbácea de la familia de las compuestas, originaria de América Central. Crece prácticamente en toda América y es abundante en nuestro país en el Centro y Norte. En San Luis, de donde proviene la muestra estudiada, crece en una amplia zona, a orillas de los canales de riego y de los caminos, en terrenos semi incultos; se la llama "chinchilla" y "chilquita" y sus infusiones son usadas como estomáquico y carminativo.

* Tesis doctoral de la doctora Sara H. Luquez de Mucciarelli (Fac. de Ciencias de San Luis) dirigida por el doctor Adolfo L. Montes de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires, realizada en los laboratorios de ambas Facultades.

La planta, en tierra apta, alcanza hasta 1 m de altura, pudiendo encontrarse ejemplares de hasta 2 m. Es planta derecha, lampiña, más o menos ramosa; tiene hojas opuestas; pero esparcidas las superiores; divididas en 8 a 14 gajos, más uno impar terminal, todos ellos finamente aserrados. Examinados a contraluz en la base de cada diente foliar se ve una glándula traslúcida, de forma un poco alargada y de color anaranjado. Las flores, en corto número, forman cabezuelas rollizas de 10-12 mm de largo con el involucro de una sola pieza, con 4 dientes obtusos en el ápice. Este involucro cilindráceo y lampiño como la planta, tiene las mismas glándulas de las hojas, más prolongadas y dispuestas en fila. En lo alto del involucro sobresalen 2 a 3 lengüitas o lígulas acorazonadas de 1 a 2 mm, de color amarillo pálido; dentro de las cabezuelas hay 3 ó 4 florecillas tubulosas ([1]). Las hojas tienen sabor picante y son muy aromáticas; el olor recuerda a la ruda y al anís. En San Luis florece en marzo-abril.

La esencia de esta planta fue estudiada por Domínguez ([2]) y luego más detalladamente por Fester y colaboradores ([3]). Los australianos Jones y Smith realizaron un interesante estudio de la esencia ([4]) y hallaron acimeno, tagetona y dimetiloctenona. En 1924 se hizo un estudio de la esencia de plantas crecidas en Africa, en el Imperial Institute of London ([5]) y hallaron ocimeno o mirceno, fenoles en pequeña cantidad, linalol y carvona. Fester y colaboradores también habían encontrado ocimeno, tagetona y dimetiloctenona. Todos comprobaron la facilidad con que esta esencia resinifica el aire. Recientemente Handa y colaboradores, en la India ([6]) estudiaron la composición de una esencia que sostienen proviene de *Tagetes minuta* L. crecida en el N. O. del Himalaya y encontraron por cromatografía en columna de alúmina una compleja composición que incluye: además de los componentes mencionados otros de estructura bencénica. La descripción que hacen de la planta, con flores ornamentales, nos induce a suponer que la planta estudiada no es la *Tagetes minuta* sino la variedad *patula*, *signata* o *erecta* (claveles japoneses).

Para nuestro estudio el material vegetal fue recolectado cuando las platnas se encontraban en plena floración. La esencia fue aislada por arrastre con vapor de agua, separada del líquido destilado con éter y purificada del agua por evaporación en película rotatoria a baja temperatura y presión y en atmósfera de nitrógeno. Se guardó en atmósfera de nitrógeno en ampolla. El rendimiento fue de g 0,23 por 100 gramos.

Datos analíticos de la esencia (7)

Aspecto	aceite límpido
Color	amarillo verdoso
Olor	dulzón (ruda-anisado)
Peso específico	0,8810 a 22°/4° C
Indice de refracción	1,5139 a 20° C
$\alpha^{D}_{20° C}$	3,53° a 3,99°
Indice de acido	0,5
Indice de éster	33.9
Indice de éster después de acetilar (Fiore)	50,0
Carbonílicos (B. & S.)	64,8 °/o en tagetona (11,8 °/o en -CO-)
Alcoholes libres	4,5 °/o expresados en geraniol
Esteres	11,8 °/o expresados en acetato de geranilo
Fenoles	2,2 °/o
Espectro en IR	indica grupo carbonílico predominante, -OH y ésteres ; pocos anillos bencénicos
Espectro u. v.	máximos a 240 y 245 mμ (enlaces diénicos y grupo carbonilo)
Cromatografía en capa delgada	1) compuestos saturados : siete 2) compuestos carbonílicos : cinco (tres en alta proporción)
Cromatografía gas-líquido (8) (9)	a 150° C y 12 psi en columna « P » de 2 m con detector de llama de H_2 dio 31 componentes.

ESTUDIO DE LA COMPOSICION

Para la identificación de los componentes de la esencia se aplicó un fraccionamiento químico, un fraccionamiento en columna de ácido silícico, un fraccionamiento en columna de alúmina, la cromatografía en capa delgada, la cromatografía gas-líquido con diferentes fases fijas y condiciones a la esencia entera y a las fracciones obtenidas en los fraccionamientos anteriores, la espectrofotometría en ultravioleta y en infrarrojo a la esencia entera y fracciones, la obtención de derivados de punto de fusión definido y la hidrogenación en el estudio de los componentes carbonílicos.

El fraccionamiento químico permitió separar (10) :

1. Una fracción constituida por los ácidos: 10,5%, compuesta por:

a) ácidos volátiles 0,8 %, solubles en agua, que fueron identificados como:

ácido acético (p-toluida pto. de fusión 138-140° C y cromatografía en papel) ;

ácido fórmico (reducción de Cl_2Hg y cromatografía en papel) ;

b) ácidos fijos: 9,7 % ; son ácidos superiores y balsámicos.

2. Una fracción de carácter fenólico: 2,2 %, que contiene: aldehído salicílico (2,4-dinitro-fenilhidrazona pto. f. (250° C).

3. Una fracción carbonílica, predominante (separada mediante reactiva Girard *T* ([11]) ; a su vez fraccionada en:

a) Cetonas, predominante. Fue examinada por cromatografía gas-líquido y cromatografía en capa delgada, antes y después de hidrogenar;

b) aldehídos (la hidrazona dio con I_2Hg un complejo de pto. de fusión 105° C que corresponde a mezcla de aldehídos de distintas estructuras. La hidrazona fue descompuesta en medio sulfúrico y los aldehídos aislados por arrastre con vapor fueron examinados por cromatografía gas-líquido.

4. Una fracción volátil, no saponificable y no resinificable, constituida por alcoholes, hidrocarburos y algunos carbonílicos: 44 % ; se obtuvo de ella una 2-4-dinitro-fenilhidrazona con pto. de f. 69-70° C que correspondería a la dimetiloctenona;

5. Una fracción que no es saponificable, pero que resinifica 43 por ciento ; predominan las cetonas insaturadas y los aldehídos.

La cromatografía en columna de ácido silícico (200 mallas; 20 × 2 cm) permitió obtener tres fracciones:

1. La (H) eluida con éter de petróleo (temp. eb. 60° C) : 19-20 por ciento; constituida por hidrocarburos, ésteres y algo de carbonílicos saturados;

2) La (OX) eluida con éter de petróleo y éter etílico libre de peróxidos (8:2) : 65 por ciento; constituida por componentes oxigenados: carbonílicos alcoholes y ésteres;

3) La (R) eluida con éter etílico puro: fenoles y polímeros de carbonílicos.

La cromatografía en columna de alúmina activada (de 60 cm × 1 cm) ([12]) proporcionó numerosas fracciones, usando disolvente de polaridad creciente éter de petróleo pto. eb. 60° C y sus mezclas con éter etílico puro (9:1, 8:2, 7:3 y 5:5, éter etílico solo y metanol puro) ; pero no se obtuvieron fracciones puras sino muy mezcladas, de modo que fue de valor relativo. Sirvió para aislar fracciones con linalol y alcoholes feniletílico (presentes en baja proporción) netos y ubicar un éster que correspondió al pico 4 de la cromatografía gas líquido realizada sobre la fracción (OX) de la cromatografía en columna de ácido silícico.

Cromatografía gas-líquido:

Se usó un fractómetro Perkin Elmer modelo Nº 154, provisto de detector a llama de hidrógeno, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires, donado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

1. Se examinó la esencia entera usando una columna de polisuccinato de dietileno glicol sobre chromosorb de 2 m × ¼″, a 150° C y con presión de 12 psi de nitrógeno. Dio un cromatograma que se transcribe con el cuadro de valores con 31 componentes. En ese cromatograma, la comparación de los tiempos de retención con sustancias patrón cromatografiadas en iguales condiciones permitió ubicar

Alfa-Pineno en el pico.	1
Canfeno	2
Beta-Pineno.	3
Limoneno.	4
Linalol	10
Acetato de nerilo (o geranilo).	13
Salicilaldehido	21
Alcohol feniletílico.	27

2. La cromatografía gas-líquido de la fracción (H) obtenida por pasaje de la esencia por una columna de ácido silícico, dio con igual columna; pero a 100° C y 5 psi de nitrógeno: nueve picos, que corresponden a:

alfa-Pineno, componente importante; canfeno, beta Pineno (en peq. prep.), ocimeno (?), limoneno (mediano) y beta-Felandreno; un pico grande, el último, con 31,25 min de Tpo. retención corresponde a mezcla de un éster y un carbonílico saturado. No se puede confirmar el ocimeno por falta de patrón de comparación.

3. La fracción (OX) obtenida en el fraccionamiento en columna de ácido silícico, dio con igual columna; pero a 125° C y 12 psi de nitrógeno un cromatograma con once picos. El pico 4 corresponde a un carbonílico saturado, los picos 7 y 8 a las tagetonas y el 11 a geraniol.

   La hidrogenación de la fracción cetónica aislada hace casi desaparecer los picos 7 y 8 y aumentar el 4 que correspondería a la dimetiloctenona (semicarbazona pto de fusión 91-92° C).

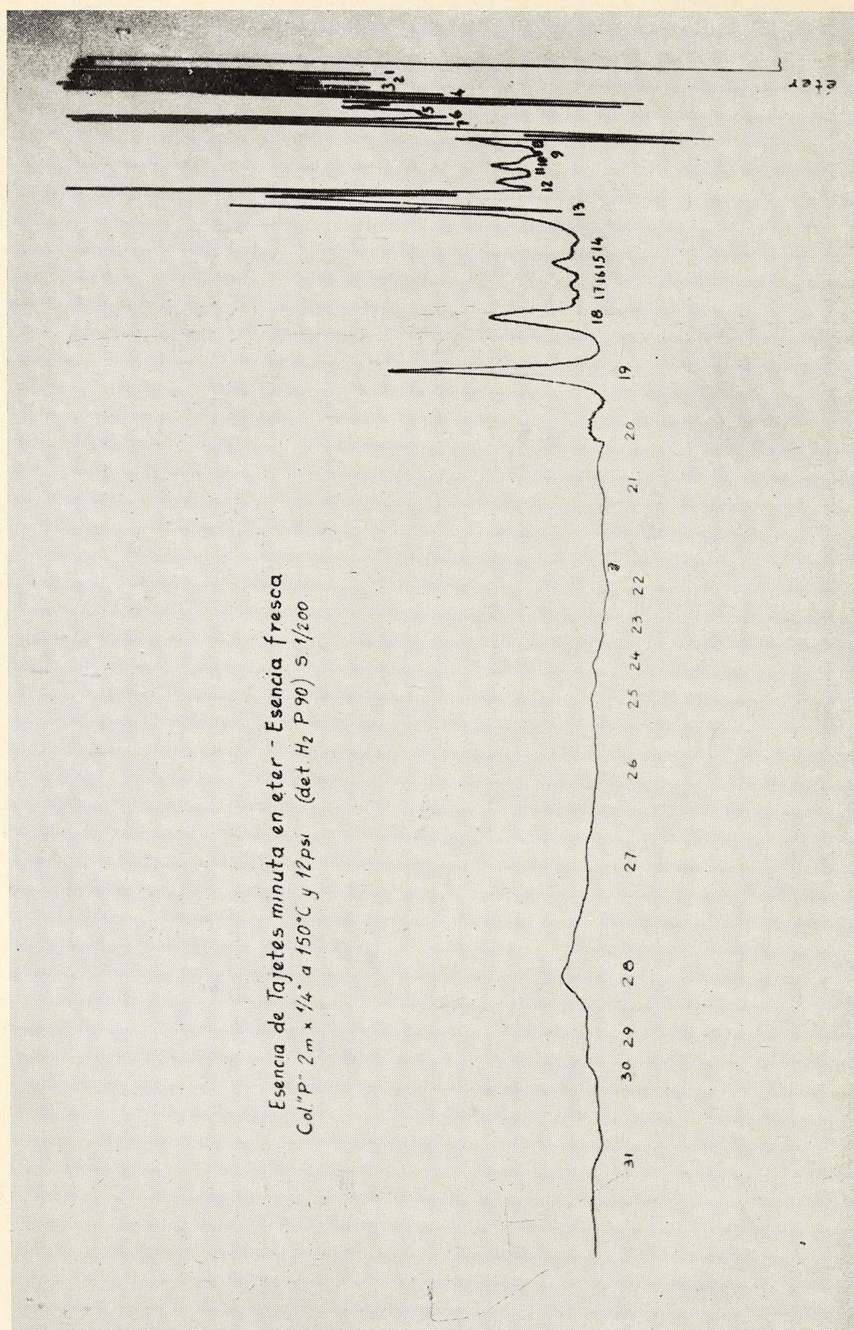
4. El cromatograma obtenido en iguales condiciones que el (3) para la fracción de aldehídos obtenida en el fraccionamiento químico de tres aldehídos el 1º corresponde a aldehído nC_8, el 2º a salicilaldehído y el 3º a citral. La reacción con ácido tiobarbitúrico ([13]) corresponde a mezcla de bencénico y citral.

5. El cromatograma obtenido de la fracción insaponificable volátil usando columna de carbowax 20M 10.90 de 2 m. × $^1/_8''$ a 110° C y 50 libras de presión de N_2 dio 15 picos y permitió confirmar por comparación con patrones y los otros cromatogramas: linalol (pico 3), geraniol (pico 10), alcohol feniletílico (pico 13), limoneno (pico 1), apareciendo otro (el 8) que correspondería a citronelol; el 2° correspondería al 4º de la frac. (OX) y sería de dimetiloctanona; los picos 14 y 15 podrían corresponder a alcoholes bencénicos de mayor PM; o a sesquiterpenos.

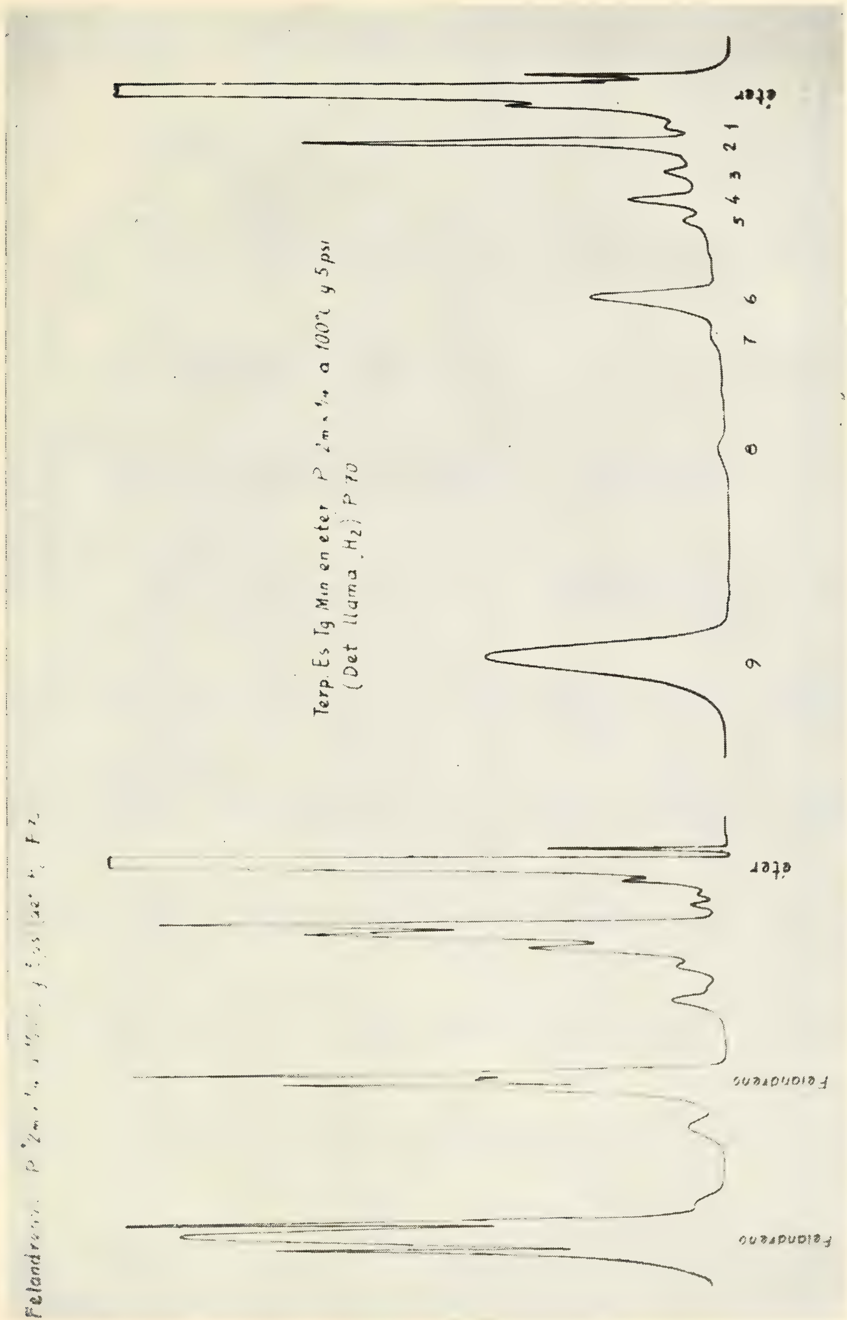
Cromatograma Nº 1

Se repite la crcmatografía gaseosa para la esencia usando columna « P » de 2 × 1/4″ a 150° C y 12 psi N_2 Modelo P. E. nº 154, Detector a llama de H_2 - Sensibilidad 1/200

Pico registrado	Tamaño	Tiempo de retención en minutos
1................	grande	0,3 × 5 = 1,5
2................	mediano	0.35× 5 = 1,75
3................	grande	0,4 × 5 = 2,0
4................	mediano-grande	0,45× 5 = 2,25
5................	mediano	0,58× 5 = 2,90
6................	pequeño	0.62× 5 = 3,10
7................	grande	0,8 × 5 = 4,0
8................	pequeño	0,9 × 5 = 4,5
9................	pequeño	1,0 × 5 = 5,0
10................	pequeño	1,1 × 5 = 5,5
11................	mediano	1,15× 5 = 5,75
12................	mediano	1,35× 5 = 6,75
13................	grande	1,55× 5 = 7,75
14................	pequeño	2,0 × 5 =10,0
15................	mediano	1,2 × 5 =11,0
16................	pequeño	2,4 × 5 =12,0
17................	pequeño	2,6 × 5 =13,0
18................	mediano	2,75× 5 =13,75
19................	grande	3,4 × 5 =17,0
20................	pequeño-mediano	4,0 × 5 =20,0
21................	pequeño	4,5 × 5 =22,5
22................	pequeño	5,2 × 5 =26,0
23................	pequeño	5,9 × 5 =29,5
24................	pequeño	6,5 × 5 =32,5
25................	pequeño	6,85× 5 =34,25
26................	pequeño	7,4 × 5 =37,0
27................	pequeño	8,4 × 5 =32,0
28................	mediano	9,75× 5 =48,7
29................	pequeño	10,3 × 5 =51,5
30................	pequeño	10,7 × 5 =53,5
31................	mediano	11,9 × 5 =50,5



Cromatograma Nº 1 Esencia entera



Cromatograma Nº 2 Fracción (H)

Cromatograma gas-líquido de la fracción (H)

Columna « P » de 2 m × 1/4" a 100°C y 5 psi de Nitrógeno ; detector de llama de hidrógeno

Pico	Tamaño	Tiempo de retención
1	pequeño	5,0 minutos
2	mediano	6,25 »
3	pequeño	7,5 »
4	pequeño-mediano	9,25 »
5	pequeño	10,5 »
6	mediano	15,0 »
7	muy pequeño	17,0 »
8	pequeño	24,0 »
9	grande	31,25 »

Sustancias patrón corridas en iguales condiciones que (H) dieron:

1. Alfa-Pineno.........	tiempo de retención	6,25-6,5	minutos
2. Beta-Pineno.........	»	10,25	»
3. Canfeno............	»	8,5	»
4. P-Cimeno...........	»	24,5	»
5. Alfa-Felandreno.....	»	15,25	»
6. Mirceno	»	12,5	»
7. Beta-Felandreno.....	»	24,5	»
8. Terpinoleno.........	»	23,0	»
9. Limoneno...........	»	15,5	»
10. Delta-3-Careno......	»	12,25	»

Cromatograma Nº 3

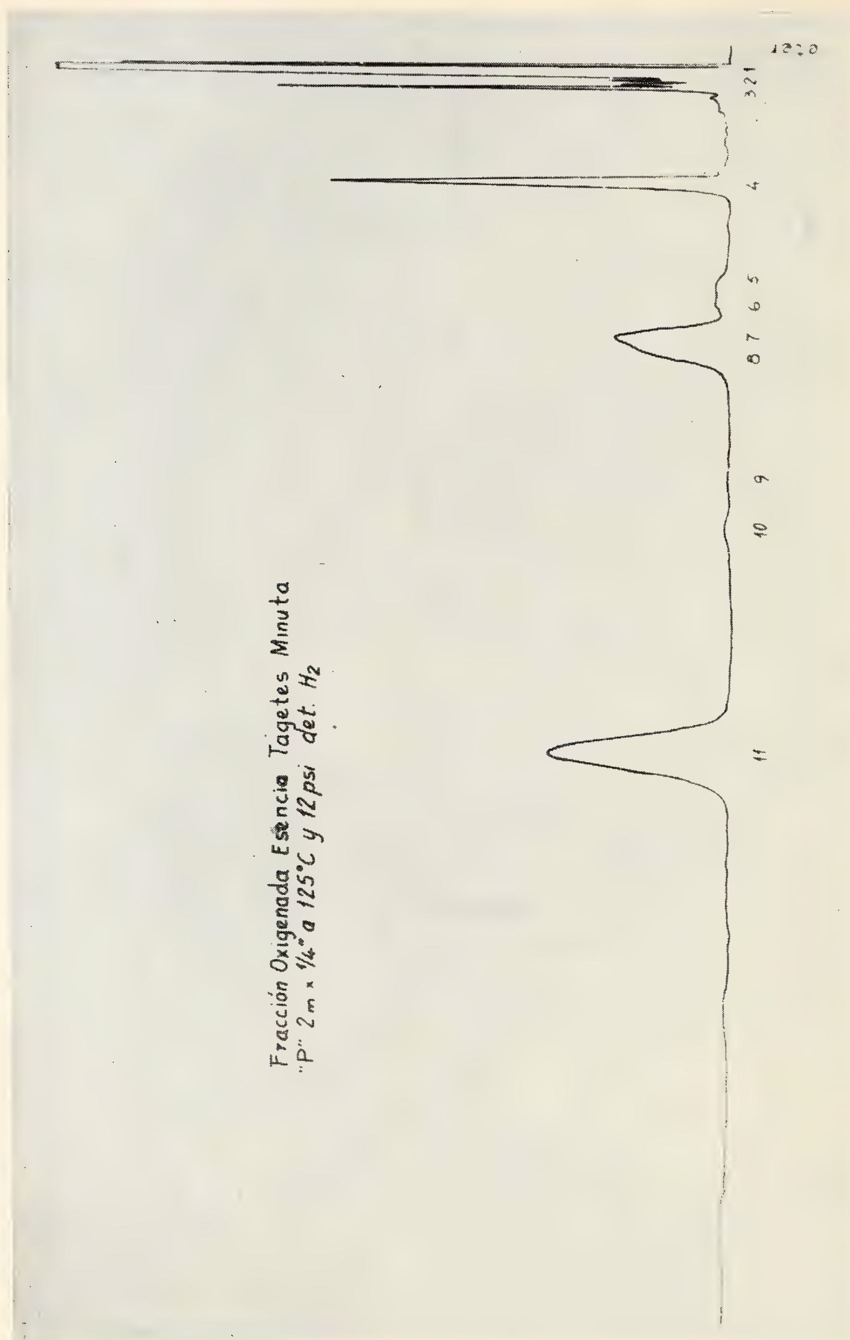
Cromatograma de la fracción Ox (Oxigenada) obtenida por fraccionamiento en columna de ácido silícico, usando columna « P » de 2 m × 1/4″ a 125° C y 12 psi N_2

Pico registrado	Tamaño	Tiempo de retención en minutos
1................	pequeño	0,35 × 5 = 1,75
2................	pequeño	0,37 × 5 = 1,85
3................	mediano	0,40 × 5 = 2,0
4................	grande	1,55 × 5 = 7,25
5................	pequeño	2,55 × 5 = 12,75
6................	pequeño	2,75 × 5 = 23,75
7................	mediano	3,1 × 5 = 15,5
8................	mediano	3,25 × 5 = 16,25
9................	muy pequeño	4,6 × 5 = 23,0
10................	muy pequeño	5,2 × 5 = 26,0
11................	grande	7,6 × 5 = 38,0

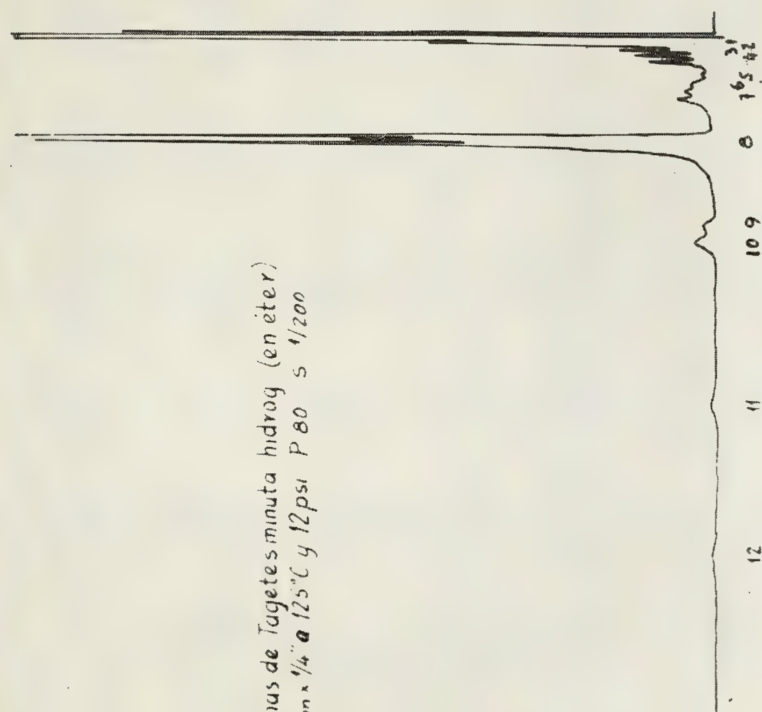
Cromatograma Nº 4

Cromatograma de la fracción cetónica hidrogenada, obtenida por reacción Girard T, liberación en meóio ácido y sometida a hidrogenación catalítica. Se usó columna « P » de 2 × 1/4″ a 125° C y 12 psi.

Píco registrado	Tamaño	Tiempo de retención en minutos
1................	pequeño-mediano	0,35 × 5 = 1,65
2................	pequeño-mediano	0,4 × 5 = 2,0
3................	pequeño-mediano	0,45 × 5 = 2,25
4................	pequeño	0,55 × 5 = 2,75
5................	pequeño	0,65 × 5 = 3,25
6................	pequeño	0,7 × 5 = 3,5
7................	pequeño mediano	0,8 × 5 = 4,0
8................	muy grande	1,2 × 5 = 6,0
9................	pequeño-mediano	2,2 × 5 = 11,0
10................	mediano	2,32 × 5 = 11,6
11................	mediano	3,75 × 5 = 18,7
12................	muy pequeño	5,2 × 0 = 26,0



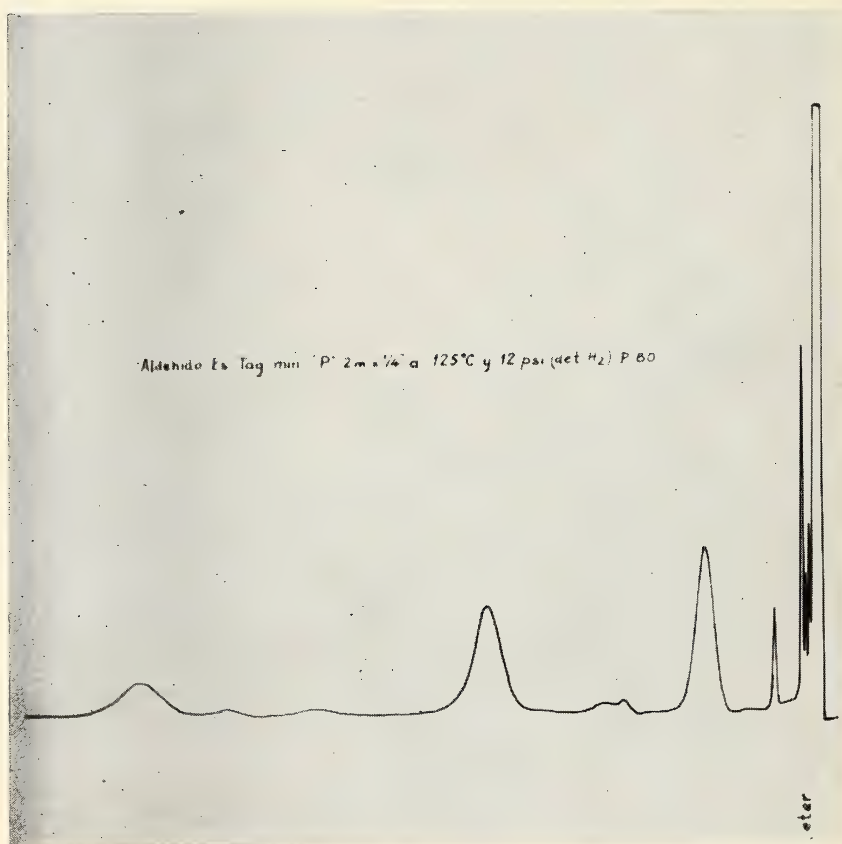
Cromatograma Nº 3



Cromatograma Nº 4

Cromatografía gas-líquido de la fracción « áldehidos ».
Columna « P » a 125°C y 12 psi de N_2

Pico	Tamaño	Tipo retención	Corresponde a
1....	mediano-grande	7,75 minutos	aldehido nC_8
2....	mediana-grande	20,5 »	salicilaldehido
3....	mediano	40,75 »	citral



Cromatograma Nº 5 Aldehidos

Cromatograma Nº 6

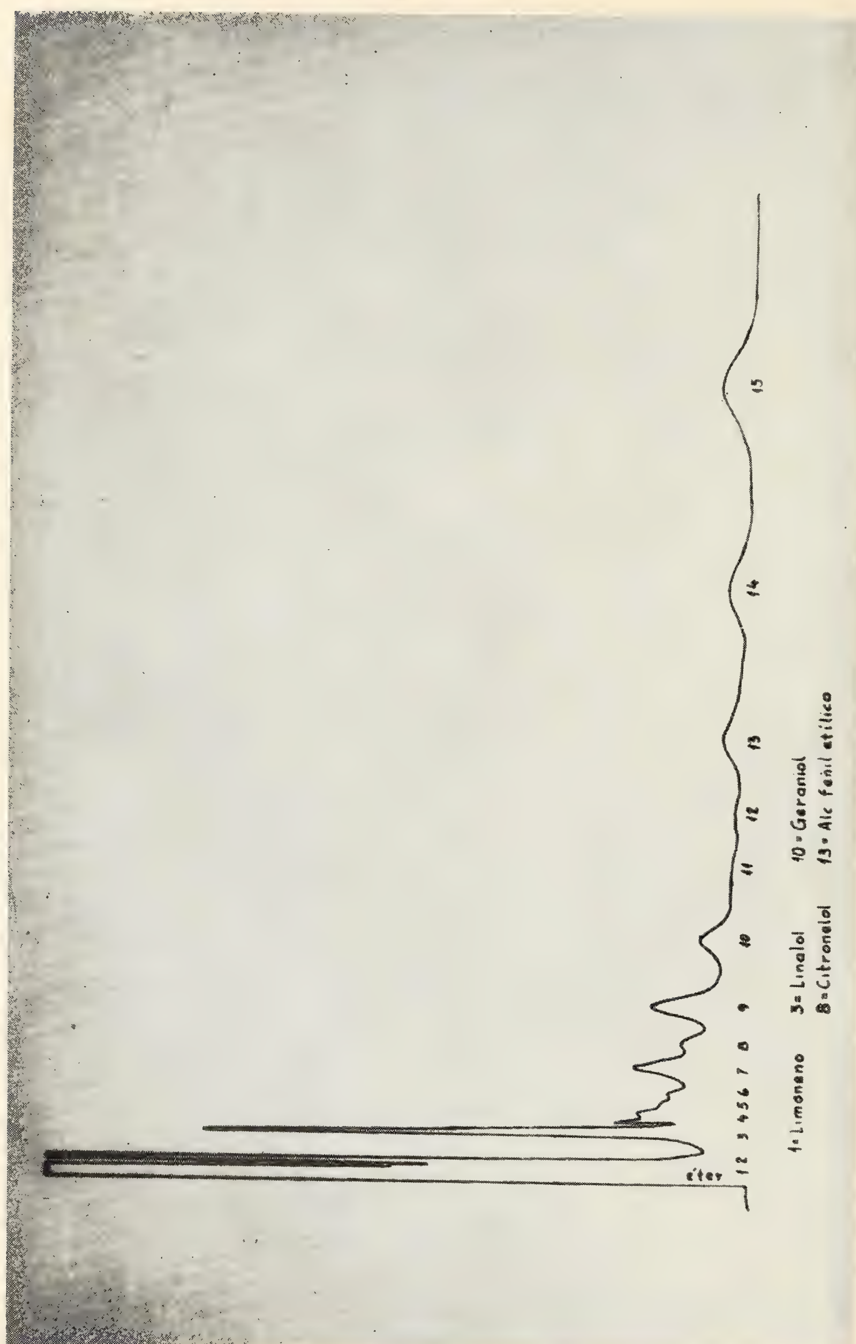
Cromatograma de la fracción insaponificable volátil (quedan retenidos en el medio alcalino componentes ácidos y fenólicos, y los polímeros de aldehídos y cetonas).

Se usó columna de carbowas 20 M 10 : 90 de 2 m × 1/8″ a 110°C (inyector a 240°C y detector a 270°C, presión de N_2 50 libras, velocidad de registro 0,5″/minuto. Se usó un F_8 M, Scientific Hewlett Packard modelo 5750-B.

Pico registrado	Tamaño	Tiempo de retención
1	mediano	0,28 minutos
2	grande	0,30 »
3	mediano	0,78 »
4	pequeño	0,97 »
5	muy pequeño	1,10 »
6	pequeño	1,20 »
7	mediano	1,50 »
8	pequeño	1,95 »
9	mediano	2,20 »
10	mediano	2,90 »
11	pequeño	3,65 »
12	pequeño	4,40 »
13	mediano	5,20 »
14	mediano	6,90 »
15	mediano-grande	9,20 »

En idénticas condiciones se corrieron los siguientes patrones:

Sustancia patrón	Tiempo de retención
Limoneno................	0,27 minutos
Linalol.................	0,78 »
Citronelol..............	1,9 »
Geraniol................	2,9 »
Alcohol fenil etílico......	4,9 »



Cromatograma Nº 6

Mediante este cromatograma se confirmó en esta fracción por comparación de tiempos de retención, la presencia de: limoneno (pico Nº 1) ; el pico Nº 3, muy aumentado corresponde a linalol, y ese aumento indicaría que en la esencia se encuentra en gran parte esterificado como acetato; el pico Nº 8 a citronelol, el 10 a geraniol y el 13 al alcohol fenil etílico. El pico Nº 2 suponemos sea el de dimetil octanona.

Los espectros en ultravioleta se obtuvieron con un espectrofotómetro C. Zeiss de la Fac. de C. E. y N. de Bs. Aires donado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

La fracción (OX), por ejemplo, acusa máximos a 250 mμ que corresponderían a dienos y carbonílicos y a 270 mμ que corresponderían a triénicos y fenólicos. La fracción (H) de máximo a 220-228 mμ que correspondería a dienos.

Los espectros en infrarrojo se obtuvieron con un Aparato Perkin Elmer de la Fac. de C. E. y N. El espectro de la fracción (OX) indica predominio de carbonílicos con absorción a 1580, 1620 y 1670 cm^{-1} y algo de bencénicos. El de la fracción (H) indica la presencia de carbonílicos y de ésteres.

Obtención de derivados de punto de fusión definido.

De la fracción (OX) y de la no carbonílica (fraccionamiento químico) se obtuvieron:

> 3,5-dinitrobenzoatos con pto de fusión 70,7° C (de geraniol) y 105° C (de feniletílico)
> ftalato ácido de pto de fusión 40-50° C (de geraniol) y
> feniluretano de pto de fusión 124° C (de geraniol).

DISCUSION Y RESUMEN

La cantidad reducida de muestra disponible (unos 20 ml) y la facilidad con que la esencia se resinifica, fueron factores que tornaron difícil la identificación de los componentes.

La combinación de las técnicas cromatográficas descriptas, con las químicas y las espectrofotométricas permitieron confirmar componentes hallados anteriormente y agregar otros, de manera tal que la esencia de Tagetes minuta aparece conteniendo:

TABLA 3

Espectrofotometría en el ultravioleta de soluciones alcohólicas de esencia de tagetes minuta y algunas fracciones

λ m μ	Esencia entera	Fracción concentrada en hidrocarburos por cromatografía en columna	Fracción oxigenada separada por cromatografía en columna	Cetonas separadas con reactivo Girard T	Residuo oxigenado y polimerizado de la cromatografía en la columna	λ m μ
215	1,27	1,37	1,04	1,69	1,11	215
20	1,42	1,48	1,00	2,00	1,25	20
25	1,57	1,48	1,07	2,23	1,37	25
28	—	1,54 máx.	—	—	—	28
30	1,72	1,46	1,27	2,45	1,45	30
35	1,85	1,38	1,52	2,63	1,62	35
40	1,93	1,24	1,80	2,72 máx.	1,75	40
43	—	—	—	—	1,80 máx.	43
45	1,94 máx.	1,03	2,00	2,70	1,75	45
250	1,83	0,87	2,20	2,57	1,66	250
55	1,72	0,74	2,24	2,39	1,45	55
60	1,58	0,66	2,46	2,17	1,22	60
65	1,46	0,59	2,58	2,00	1,01	65
70	1,36	0,55	2,68	1,87	0,95	70
75	1,25	0,51	2,74 máx.	1,725	0,85	75
80	1,12	0,46	2,74	1,56	0,76	80
85	0,95	0,41	2,72	—	—	85
90	0,77	0,35	2,68	1,20	0,515	90
95	—	—	—	—	—	95
300	0,45	0,235	2,32	0,82	0,29	300
10	0,265	0,165	1,48	0,53	0,193	10
20	0,168	0,125	0,57	0,36	0,153	20
30	0,123	0,10	0,15	0,275	0,135	30
40	0,10	0,086	0,088	0,225	0,12	40
350	0,084	0,072	0,078	0,18	0,105	350

Aparato : Espectrofotómetro KARL ZEISS Modelo P M Q II, para ultravioleta y visible. Se usaron cubetas de cuarzo de 1 cm ∅.

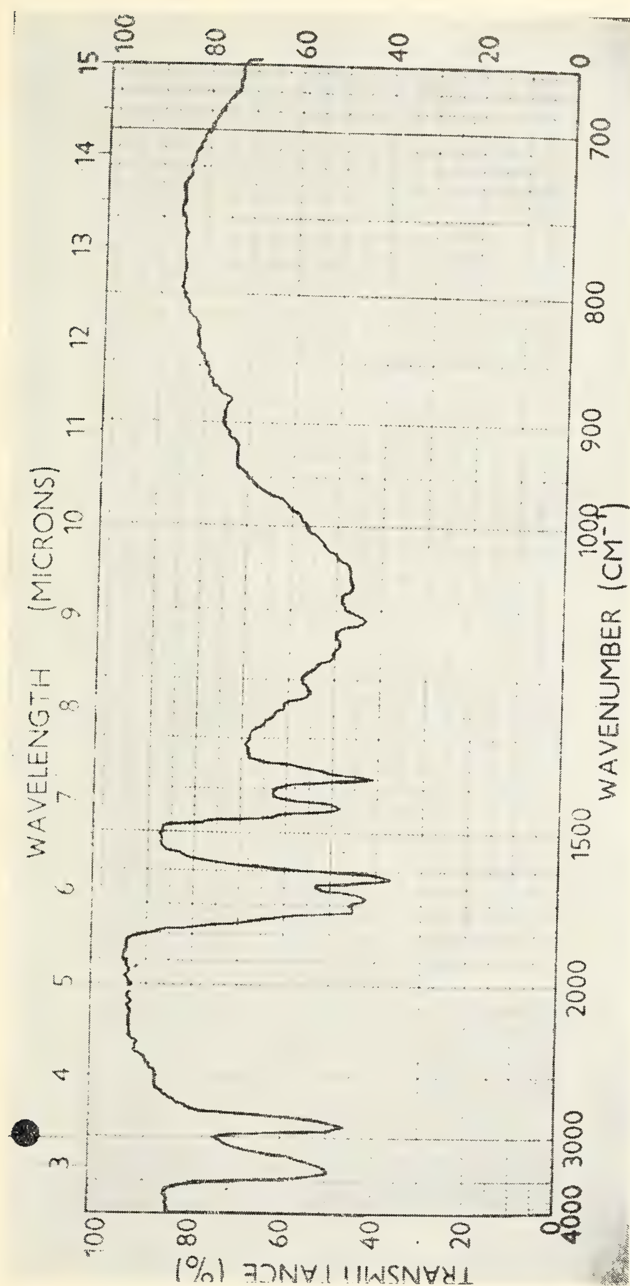
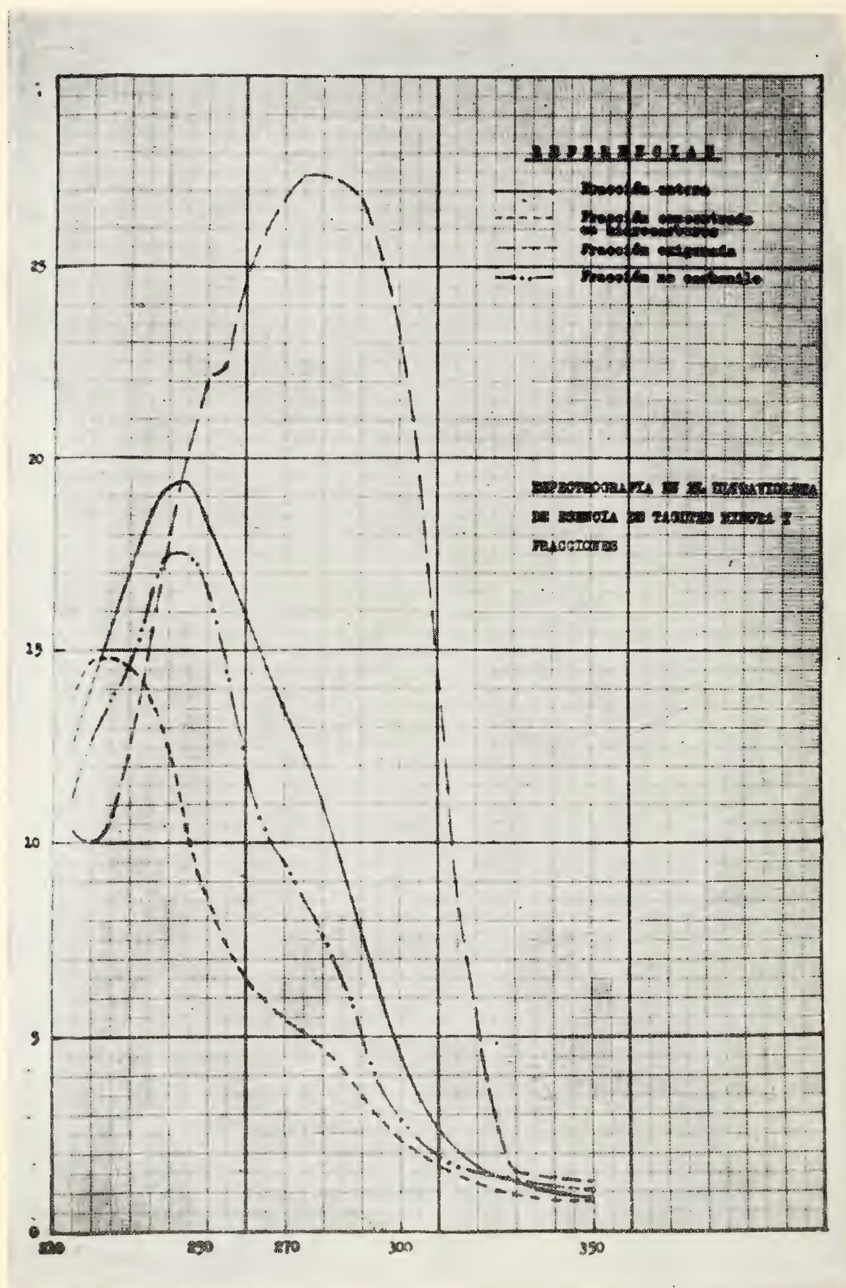


Gráfico. — Espectro I. R. de la esencia entera de Tegetes Minuta



Espectografía en el ultravioleta de Esencia de Tegetes Minuta y fracciones

1. Componentes comprobados:

Tagetonas (cis y trans)
diMetiloctenona
Limoneno
Ocimeno
Linalol
Carvona

2. Revelados en este estudio:

α-Pineno..........	ésteres de esos ácidos
Canfeno..........	ácidos balsámicos
β-Pineno..........	geraniol
β-Felendreno.......	alcohol feniletílico
Acido fórmico......	salicilaldehido
Acido acético	

I. Estudio de las fracciones separadas por cromatografía en columna de ácido silícico:

a) *Espectroscopía infrarroja:* Las determinaciones se hicieron usando un Perkin-Elmer.

1. Se realizó el espectro I. R., usando la esencia entera (corresponde al gráfico N° 1), notándose las tres bandas a 1620, 1670 y 1720 cm^{-1}, que corresponden a compuestos carbonílicos y otras dos a 2900 y 3400 cm^{-1} correspondientes a oxhidrilo alcohólico libre y de ésteres.

CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre una muestra de esencia de *Tagetes minuta,* obtenida de material vegetal recolectado en las afueras de la ciudad de San Luis, aunque su volumen era reducido, ha permitido, por aplicación de la cromatografía gas-líquido, la cromatografía en columnas de ácido silícico y de alúmina, la cromatografía en capa delgada, el fraccionamiento químico, la espectrofotometría en ultravioleta y en infrarrojo y la obtención de derivados de punto de fusión definido, confirmar la presencia de los componentes encontrados anteriormente por otros investigadores, como las tagetonas, la dimetiloctenona, el limoneno, el linalol, el ocimeno y la carvona y revelar otros, como: el alfa pineno, el canfeno, el beta

pineno, el beta felandreno (probable), ácidos fórmico y acético y sus ésteres, ácidos balsámicos, geraniol, alcohol feniletílico y salicilaldehído.

BIBLIOGRAFIA

1. Font Quer. *Plantas medicinales*. Labor S. A , Barcelona, 1962, p. 797.
2. Domínguez, J. T. A. *La Semana Médica*, t. 8. p. 439 (1901).
3. Fester, G. A., Martinuzzi, E. A., Retamar, J. A. y Ricciardi, A. J. *Aceites esenciales de la República Argentina*. Ac. Nac. de Cba., 1961, 56.
4. Jones, T. H. y Smith, F. B. *J./Chem.*, *127*, 2530 (1925).
5. British Imp. Inst. London, *22*, 279 (1924).
6. Handa, K. L., Chopra, MM y Nigam. *Perf. Ess. Oil Record*, *54*, 372 (1963).
7. Montes, A. L. *Analítica de los productos aromáticos*. INTA, Buenos Aires, 1961, cap. III, p. 133.
8. — *Boletín de SAIPA*, Nº 3, 1 (1962) y Nº 10/11, 16 (1965).
9. Bayer, E. *Gas Chromatography*. Elsevier, N. Y., 1961.
10. Montes, A. L. Obra citada en (7), cap. VII, p. 266.
11. Montes, A. L. y Wiernik, M. *Anales Asoc. Quím. Arg.*, *48*, 163 (1960).
12. Handa y otros. Publ. citada en (6).
13. Montes, A. L. *Boletín SAIPA*, Nº 16/18, 3 (1967).
14. — Obra citada en (7), cap. VI, p. 221.

BIBLIOGRAFIA

Meyer de Schauensee, *A guide of the birds of South America.* Academy of Natural Sciences of Philadelphia, Wynnewood, Pennsylvania. 1970, 470 páginas.

Este libro de indudable utilidad, para los especialistas de esta parte de la Historia Natural, como es la Ornitología, en su categoría, describe en forma lo más completa posible las especies originarias de América del Sur.

La riqueza, número y variedad es de tal magnitud, que durante el transcurso de más de 200 años, los científicos ornitólogos se han preocupado de hacer saber, ya sea en publicaciones u obras, trabajos técnicos de alta jerarquía, clasificacándolos y registrándolos por zonas.

Utilizando todo este material, las relaciones de las especies estaban suficientemente establecidas, ya sea por su constitución y parentesco y fue el momento propicio para recopilar en un solo volumen una guía de las aves, siendo su índice tan accesible, ya que facilita en forma alfabética la localización, abreviando de esta manera la tarea de los consultores, puesto que en la composición de la obra lo hace por grupo de familias.

Se han identificado aproximadamente 3000 especies, haciendo constar en sus asientos las características especiales de cada una de ellas, sus hábitos, tamaño, colorido de sus plumajes, comidas, movimientos migracionales y naciones de las cuales son moradoras.

Es un trabajo, cuyo autor ya altamente conocido por la trayectoria del nivel de publicaciones anteriores, y que ocupando en la actualidad el cargo de Conservador de Pájaros de la Academy of Natural Sciences de Philadelphia, quien propició su publicación, llegue pleno de seriedad, tan sustancial y oportuno que pueda ser utilizado por los científicos, estudiantes y a la vez sirva de deleite a las personas que gocen de la estética atrayente de ser meros observadores de las aves en su ambiente natural — *M. J. C. M.*

Ressources naturelles des pays en voie de développement. Etude, mise en valeur et utilisation rationelle. Rapport du Comité consultatif sur l'aplication de la science et de la technique au développement. Départament des affaires économiques et sociales. Nations Unies. New York, 1970, 194 páginas.

Esta obra cuyo título castellano es "Recursos naturales de los países en desarrollo; investigación, explotación y utilización racional", es el 2° resumen, cuyo objeto es dar ciertas directivas para la realización de estos valores.

Tras varias reuniones del Comité Consultativo se estudió el problema de la puesta en acción de los Recursos Naturales y, tomando la experiencia adquirida por los Organismos de las Naciones Unidas, ante la necesidad de coordinar los programas de existencia, las medidas necesarias sobre el plan nacional en los países en vías de desarrollo, en particular la adopción de una política nacional y la urgencia de establecer una estructura adecuada en instituciones científicas y técnicas. Trató la posibilidad de establecer una colaboración y vínculos entre las universidades y las anteriormente citadas instituciones y de la creación a nivel nacional, regional e internacional de Centros de información y documentación sobre la ciencia y la técnica y, en fin, la parte que tomarían las Naciones Unidas en labrar aquellos objetivos.

A partir de 1966 se adoptó un esquema en conjunto en vista a la planificación y puesta en valor de los Recursos Naturales e invitó a los Organismos de las Naciones Unidas a prestar su preciosa experiencia en este dominio. Las instituciones especializadas apoyaron sin reservas la decisión del Comité Consultativo y aceptaron participar en la elaboración del estudio para los problemas relativos a su competencia.

Sobre esta base y con la anuencia de eminentes especialistas el Secretariado del Comité, estableció un resumen preliminar, por el cual varios proyectos han sido redactados en comentarios de especialistas y organismos apropiados. La versión definitiva fue adoptada en la 10ª Sesión, en noviembre de 1968 y sometida luego al Consejo Económico y Social, quien examinó en su 46ª Reunión adoptando las resoluciones siguientes:

1º Sobre la aplicación de la ciencia y de la técnica al desarrollo intitulado "Recursos naturales en los países en vías de desarrollo, explotación y utilización racional".

2º Apela sobre las recomendaciones que deben tener los gobiernos de todos los estados miembros de las Naciones Unidas y en particular la de los países en vías de desarrollo en la investigación de estos recursos.

3º Invita a las Comisiones económicas así como a Institutos especializados y a la Agencia Internacional de Energía Atómica en contribuir en la medida posible, a la difusión del resumen y a promoción de un examen de las recomendaciones que contiene en vista a medidas apropiadas.

En este trabajo han colaborado en particular la División de los recursos y de los transportes del Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de las Naciones Unidas y tres consultores cuyos nombres son los siguientes: M. Georges Aubert, de la Oficina de Investigación Científica y Técnica de Ultra Mar; M. Charles H. Behre, Jr., de la Sociedad Behre, Dolberane y Co. de Nueva York, y profesor emérito de la Universidad de Columbia y M. Rhodes W. Fairbridge, de la misma casa de estudios.

La obra está presentada de la manera siguiente: 1º) Generalidades; 2º) Principios directivos de una política de recursos naturales en los países en vías de desarrollo; 3º) El rol de los Organismos de las Naciones Unidas; 4º) Sectores apelantes de medidas específicas, entre los cuales se pueden encontrar los distintos servicios nacionales.

Contiene además, dos Anexos: *a*) Miembros del Comité Consultativo en la aplicación de la ciencia y técnica entre los mandatos 1967-1969; *b*) Bibliografías. — *M. J. C. M.*

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

EFECTOS DEL BLOQUEO β ADRENERGICO SOBRE LA COMPOSICION DE LA SALIVA*

Por CLARA R. NAPUJ, OSCAR R. REBOLLEDO
y JUAN JOSE GAGLIARDINO [1]

RESUMEN

Se ha ensayado la acción del propranolol (bloqueador β adrenérgico) sobre la secreción, pH y contenido de amilasa en saliva humana. Las determinaciones se realizaron en pacientes de ambos sexos de 20 a 25 años de edad durante 4 días consecutivos antes y después del tratamiento oral con propranolol. Los resultados obtenidos indican que la droga utilizada no tiene acción sobre el volumen-minuto y pH de la secreción salival pero sí aumenta significativamente el valor absoluto y la concentración de ptialina (amilasa salival) en la misma. Los resultados sugieren que el sistema simpático ejercería un tono inhibidor sobre la secreción de la enzima siendo el mismo de tipo β adrenérgico.

SUMMARY

The effect of propranolol (β adrenergic blocker) upon the secretion, pH and amylase content of human saliva was tested. Determinations were done on female and male patients aged 20 to 25, during four successive days, both before and after the oral administration of propranolol. The results obtained show that propranolol has no effect over the pH or the minute-volume of secretion whereas a statistically significant increase over the amylase secretion followed its administration. These findings suggest the existence of a certain inhibitor tone of the sympathetic nervous system over the mechanism of amylase secretion ; this tone being of the β adrenergic type.

* Este trabajo fue costeado en parte por Laboratorios Doctor Gador y Cía., Argentina.

[1] Instituto de Fisiología, Facultad de Ciencias Médicas y Cátedra de Fisiología con Química Biológica de la Escuela Superior de Odontología, Universidad Nacional de La Plata, y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

Es conocido el hecho de que la secreción tanto global como enzimática de las glándulas salivales está bajo control del sistema nervioso autónomo.

El sistema simpático, uno de los componentes del sistema nervioso autónomo, tiene en la adrenalina a su mediador químico mientras que la acetilcolina hace lo propio a nivel del parasimpático. En líneas generales puede aceptarse que el simpático y parasimpático (adrenalina y acetilcolina) ejercen efectos antagónicos sobre la secreción salival; mientras el simpático la inhibe, el parasimpático la estimula.

Dado que Ahlquist clasificara los efectos de la adrenalina como α y β (2), hemos creído importante ubicar bajo esta nomenclatura la acción de dicha hormona sobre la secrecin salival. Para ello nos hemos valido en nuestro diseño experimental del bloqueo β adrenérgico, empleando al *Propranolol* (3) droga que ejerce dicho efecto.

MATERIAL Y METODOS

Se utilizaron 15 pacientes adultos cuya edad oscilaba entre 20 y 25 años, de ambos sexos, que no padecían ninguna enfermedad endócrina, metabólica o infecciosa y no se hallaban bajo los efectos de ninguna medicación. Todas las muestras de saliva se recogían individualmente y en forma simultánea por la mañana temprano luego del desayuno, durante varios días seguidos. Estas muestras se utilizaron como control normal. Luego se les administró *Propranolol* (3) por vía oral durante seis días (20 mg diarios) repitiéndose el muestreo durante los últimos tres días de ese tratamiento. En la muestra determinamos el pH, el volumen y la concentración de ptialina.

a) Volumen: los pacientes colectaron saliva durante 10 minutos sin utilizar estímulos físicos, recogiéndose las muestras en tubos *ad hoc* previamente calibrados, donde se leía directamente el volumen obtenido en ese lapso. Con los valores se obtuvo el volumen-minuto de secreción.

b) pH: se determinó directamente en cada muestra empleando un potenciómetro con electrodo de vidrio.

c) Contenido y concentración de amilasa: se realizó su determinación mediante el método de C. K. Claycomb, M. McCtesney y M.

TABLA 1

Volumen minuto de saliva (ml min)

Casos	Control	Tratados
1	0,39 *	0,48 *
2	0,91	0,74
3	0,68	0,60
4	0,44	0,45
5	0,68	0,61
6	0,46	0,46
7	0,56	0,61
8	0,38	0,32
9	0,16	0,23
10	0,23	0,52
11	0,22	0,31
12	0,36	0,20
$\bar{X} \pm$ ESM	0,45±0,06	0,46±0,07

* Los valores consignados son el promedio de las cuatro determinaciodes realizadas en días consecutivos.

TABLA 2

(pH de la saliva (unidades de pH)

Casos	Control	Tratados
1	6,7 *	6,9 *
2	7,6	7,2
3	7,2	6,9
4	7,4	7,3
5	7,1	7,1
6	7,4	7,3
7	7,4	7,2
8	6,8	7,0
9	6,8	6,7
10	6,6	7,1
11	6,7	7,0
12	6,5	6.2
$\bar{X} \pm$ ESM	7,0±0,1	6,9±0,3
P	N. S.	

* Los valores consignados son el promedio de las cuatro determinaciones realizadas en días consecutivos.

TABLA 3

Casos	α -Amilasa (mg)		α -Amilasa (mg/100 ml saliva)	
	Control	Tratados	Control	Tratados
1	0,5 *	2,6 *	12,8 *	55,3
2	1,6	4,2	18,2	53,2
3	3,8	3,8	55,9	63,3
4	1,2	2,8	27,3	62,2
5	1,3	2,7	19,1	44,3
6	1,2	1,7	26,1	36,2
7	1,7	1,9	44,7	59,4
8	1,0	—	43,5	—
$\bar{x}$ ± ESM	1,5±0,3	2,8±0,3	31,0±5,4	53,4±3,7
P	< 0,02		<0,005	

* Los valores consignados son el promedio de las cuatro determinaciones realizadas en días consecutivos.

Snyder [4]. La alfa amilasa utilizada como standard de actividad y concentración de enzima conocidas fue obtenida de Sigma Ch. Co. (Hog Pancreas, 2 x Cryst., DFP treated).

Resultados obtenidos:

En primer término, haremos notar que la ingestión de comprimidos de *Propranolol* no produjo efectos secundarios exceptuando una pequeña somnolencia al comienzo del tratamiento. Con respecto al volumen-minuto de saliva, los resultados obtenidos en doce casos no presentaron diferencias significativas tanto en forma individual como en conjunto, ya que el promedio obtenido antes del tratamiento fue de 0.450 ± 0.06 y luego del mismo fue de 0.461 ± 0.07 ml. (Tabla 1).

Algo similar ocurrió con el pH salival; doce casos antes del tratamiento dieron un valor promedio de 7.02 ± 0.11 que luego de la administración del medicamento fue de 6.99 ± 0.28. (Tabla 2).

Los valores de alfa amilasa (ptialina) se han representado en la Tabla 3 y Figuras 1 y 2. Se han consignado en dicha tabla la canti-

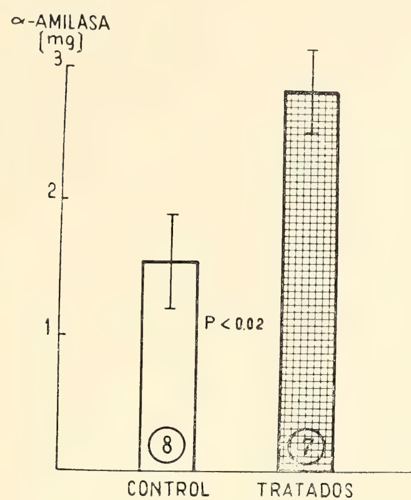


Figura 1

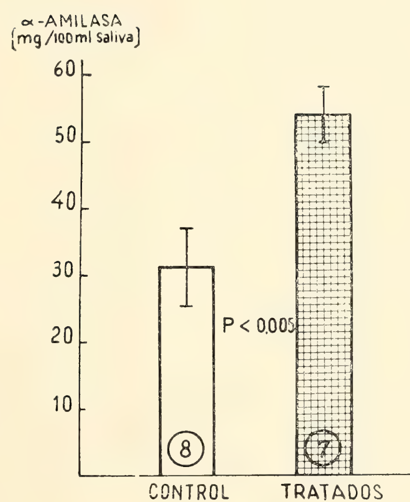


Figura 2

dad total de alfa amilasa en cada grupo y la concentración de dicha enzima expresada en mg por 100 ml de saliva.

En ambos casos bajo la acción del *Propranolol* se observó un aumento significativo tanto en la concentración de la enzima como en su valor absoluto. En ocho casos se obtuvieron, antes del tratamiento, valores de 1.55 ± 0.34 mg y 31.0 ± 5.42 y luego del tratamiento, 2.81 ± 0.34 mg y $53.4 \pm 3{,}76$ mg %; resultados que dan una diferencia significativa de $p < 0.02$ en el primer caso y $p < 0.005$ en el segundo caso.

DISCUSION

De acuerdo a los resultados obtenidos hemos podido comprobar que el bloqueo β adrenérgico ejercido por el *Propranolol* no produce cambios significativos ni en el volumen-minuto ni el pH de saliva. En cambio, dicho bloqueo produce un significativo incremento del contenido de ptialina (alfa amilasa) de la saliva.

Estos resultados sugieren que el sistema simpático a través de su mediador químico, la adrenalina, ejercería un cierto tono inhibidor sobre la secreción de la ptialina salival. Dicho efecto inhibidor sería de tipo beta de acuerdo a la clasificación de Ahlquist.

Resta saber si como en otros sistemas, el efecto alfaadrenérgico es opuesto o no ejerce ninguna acción.

BIBLIOGRAFIA

1. Guyton, A. C. *Fisiología Humana.* 2da. edición, pág. 287, 1964.
2. Ahlquist, R. P. *A study of the adrenotropic receptors.* Am. J. Physiol., *153 :* 586, 1948.
3. Ariëns, E. J. *The structure-activity relationships of beta adrenergic drugs and beta adrenergic blocking drugs.* Ann. N. Y. Acad. Sci., *139 :* 606, 1967.
4. Claycomb, C. K., Mc Ctesney, M. N. and Snyder, M. L. *A simple, rapid method for quantitative determination of salivary amilase.* J. Dental Res., *35 :* 391, 1956.
5. Turner, N. C. and Crane, E. M. *A relationship between dental caries and saliva.* J. Dental Res., *23 :* 413, 1944.

ADICIONES AL GENERO «CRASSINELLA» GUPPY 1874

Por ZULMA A. de CASTELLANOS

RESUMEN

El presente trabajo se refiere al género *Crasinella* Guppy, cuya diagnosis se aclara y corrige, en base a la aparición de nuevo material de la costa argentina, correspondiente a dos especies. Respecto de la primera, *C. maldonadoensis,* que se distribuye desde Uruguay hasta Golfo San Matías en Argentina, se proporcionan descripción y medidas. Esta especie no había sido representada gráficamente en su descripción original.

La segunda especie es nueva para el área de Mar del Plata, provincia de Buenos Aires en Argentina, denominándose *C. marplatensis.* Se adopta en las dos descripciones el criterio de Lamy. Finalmente se agrega un cuadro comparativo entre las especies más afines del Atlántico.

SUMMARY

Crasinella Guppy (genus) is described, the diagnosis of which has been corrected and clarified on the basis of the finding of new examples in the Argentine coast, which correspond to two species. With respect to the first one, *C. maldonadoensis,* distributed along the coast from Uruguay to San Matías Gulf, in Argentine, description and measurements are given. It had not been drawn before in its original description.

The other is a new species from Mar del Plata area (Province of Buenos Aires, Argentine) and it is called *C. marplatensis.* Both descriptions are based on Lamy's criterion. Finally, a comparative table of the most similar species from the Atlantic Ocean is added.

El género *Crassinella* Guppy 1874, se conoce de las costas argentinas a través de *C. maldonadoensis* Pilsbry 1897, y al ignorar los detalles charnelares de la misma en la descripción original y en registros sucesivos posteriores, se hace necesaria su redescripción, teniendo en cuenta que aportamos, en este mismo trabajo, una nueva especie *C. marplantensis.*

Género **Crassinella** Guppy 1874 (no Bayle 1879)

= Género *Eryphyla* Dall 1879 (no Gabb, 1868)
= Género *Pseudoeryphyla* Fisher 1887

cuya diagnosis consigna: valvas pequeñas, comprimidas, subtriangulares, región anterior redondeada, región posterior angulosa. Apex agudos subcentrales. Ligamento y resilifer interno. De acuerdo a las modificaciones de Lamy, con dos cardinales en cada valva (2 y 4 b - 3 a y 3 b) ; laterales bien desarrollados, formando el posterior izquierdo PII saliencia dentiforme detrás del ligamento. Borde interno liso y convexo.

El género *Crassinella* había sido elevado del rango subgenérico por Ihering en 1907 al crear *C. dalli* del Camarones, pero ya anteriormente a Lamy estuvo precariamente descripto y tal trajo como consecuencia una verdadera confusión de nombres y ubicación específica para algunas formas.

No es el caso volver a transcribir lo que en reiteradas oportunidades se hiciera a modo de historial genérico, que incluiría al decir de Dall 1879, 257 a las pequeñas *Crasatella.*

Siguiendo en consecuencia, y ampliando el criterio de Lamy 1916, que considero el más acertado y objetivo, agregaría a la diagnosis genérica original "que los dientes cardinales pueden variar, con tendencia a desaparecer en una u otra valva. Ligamento en foseta dirigida hacia adelante y de ubicación posterior a los dientes cardinales. Umbos variables, aunque generalmente opistogiros.

Crassinella parva Adams parece ser la especie tipo, según el criterio de Lamy, y según esa opinión sería receptora de las formas de las Antillas *C. guadalupensis* (D'Orb.) y *C. martinicensis* (D'Orb.) además de una abundante lista sinonímica.

Pilsbry 1897 describe de Maldonado, Uruguay *C. maldonadoensis* que compara con *Eryphyla lunulata* Conrad 1889 en una diagnosis que evidentemente denota confusiones de las partes anteriores y posteriores, no hay descripción dentaria, pero al parecer es buena especie. A la postre *E. lunulata* Conrad también es sinónima de *C. parva,* según Lamy.

Ihering describe en 1907 de Patagoniano inferior *C. dalli* con umbos anteriores, especie aliada a *C. acutus* Dall del Pleistoceno de Florida y a su vez semejante a nuestra nueva especie *C. marplatensis.*

Cuadro comparativo de las especies de « Crassinella » más afines

C. maldonadoensis	*C. guadalupensis*	*C. lunulata parva*	*C. marplatensis*	*C. martinicensis*	*C. oregonensis*	*C. dalli*
Iniquilateral	Inequilateral	Inequilateral	Equilateral	Equilateral	Equilateral	Equilateral
Umbos posteriores	Umbos anteriores	Umbos posteriores	Umbos posteriores	Umbos posteriores	Umbos medianos	Umbos medianos
Opistogiro	Opistogiro	Opistogiro	Opistogiro	Opistogiro	Prosogiro	Prosogiro
Ant. largo convexo	Ant. corto convexo	Ant. corto convexo	Ant. y post. rectos	Ant. y post. rectos	Ant. y post. rectos	Ant. y post. rectos
Post. corto cóncavo	Post. largo cóncavo	Post. largo cóncavo	—	—	—	—
9 a 10 costillas	8 a 12 costillas	13 costillas	6 a 5 costillas	8 a 10 costillas	16 costillas	11 a 12 costillas
4,5 × 4 × 1,9	4 × 3 × 1,5	—	4 × 3,1	2,25 × 2 × 1	5 × 4 × 0,7	4,5 × 4 × 1
Uruguay y costa bonaerense	Antillas Guadalupe	Antillas Bermudas	Mar del Plata Argentina	Martinica Antillas	Oregón, U.S.A.	Uruguay-Camarones. Patagoniano inferior

Posteriormente en 1938, M. Keen describe la valva derecha de *C. oregonensis* con umbos prosogiros y puntudos y con dientes cardinales a cada lado del resilifer, que condice en parte con los caracteres genéricos de *Crassinella* (Véase Lamy 1917, Jour. de Conch. 62 (4) : 203 y figuras), que a mi juicio está mal interpretada.

Es de hacer notar que las descripciones de las especies de D'Orb. *C. guadalupensis* y *martinicensis* pasen o no a sinonimia están bien descriptas. Adoptando, entonces, el acertado criterio de Lamy, entiendo que *C. maldonadoensis* es buena especie y necesita una urgente redescripción, adecuando la equivocada descripción.

Habiendo recibido una buena colección de esta especie de la Campaña II de A.R.A. Goyena del área marplatense entre los 10 y 20 m estoy en el deber a aclarar su posición específica y consecuente con la denominación lugareña que han recibido hasta el presente las *Crassinella*, describo además *C. marplatensis* en honor al área donde fue hallada. Finalmente proporciono un cuadro comparativo de caracteres entre varias especies del Atlántico.

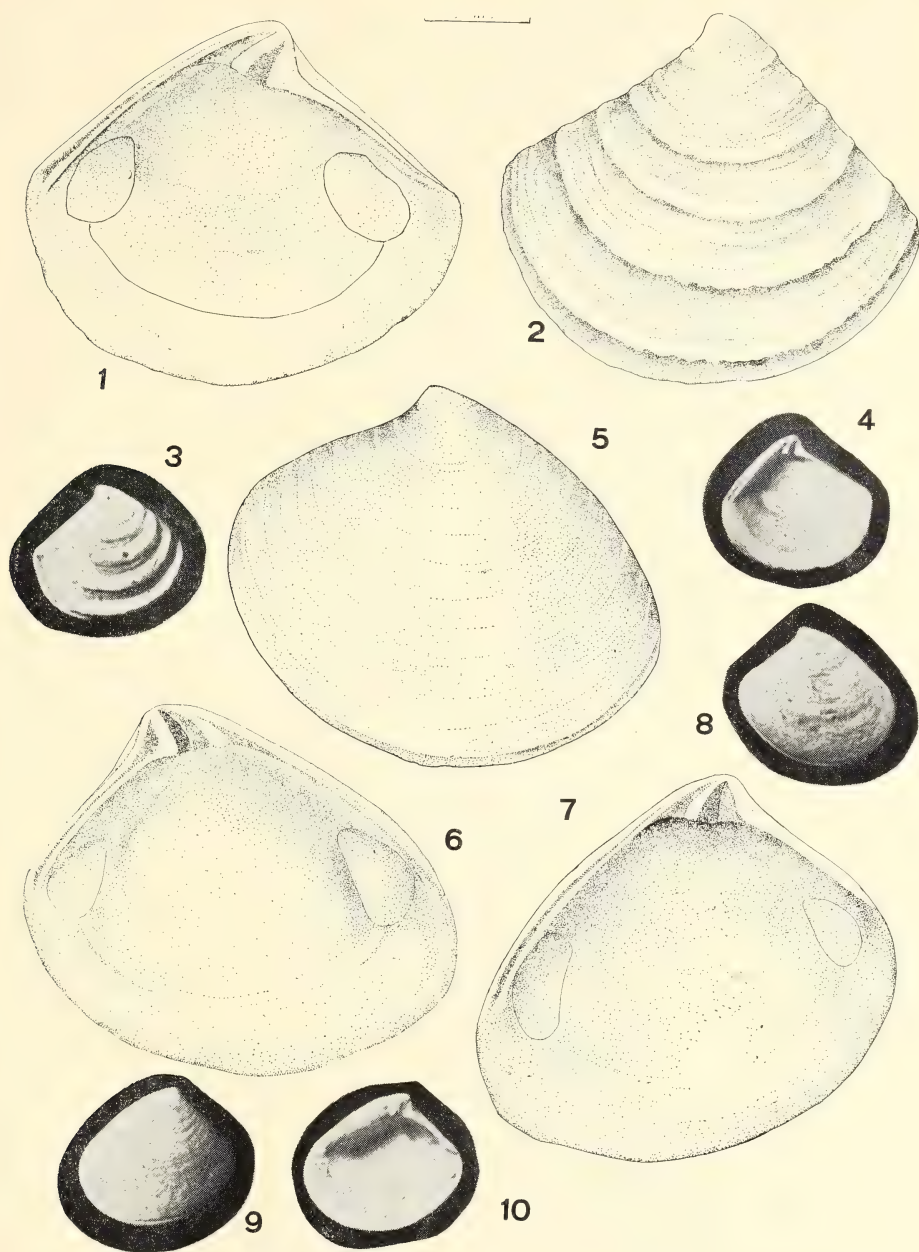
Crassinella maldonadoensis Pilsbry 1897

1897. *Crassatella maldonadoensis* Pilsbry. Proc. Adad. Nat. Sci. Phil: 295
1907. *Crassinella maldonadoensis* Ihering. An. Mus. Nac. Bs. As. SIII, 7.450
1917. *Crassinella maldonadoensis* Lamy. *Journ. de Conch.* 62 (4) : 203
1967. *Crassinella maldonadoensis* Castellanos. *An. Com. Ci. Bs. As.* 8: 263

Distribución: Costa uruguaya y bonaerense hasta Golfo San Matías.

..*Caracteres:* Conchilla equivalva, inequilateral, trigona. Umbos salientes posteriores y opistogiros. Lúnula amplia alargada, delimitada y poco cóncava en el centro. Escudete marcado, más corto que la lúnula, pero plano y recto, sin ornamentaciones.

Borde anterior amplio bajando en moderada curva. Borde posterior fuertemente recto, a veces con ligera concavidad, encontrando el borde ventral con angulosidad variable. Suaves líneas de crecimiento surcan la valva y aproximadamente unas 10 estrías concéntricas, menos visibles en ejemplares desgastados. Periostraco amarillo suave. Cavidad umbonal y central amarillo rosado. Línea paleal ancha y alejada del labro que es liso. Valva blancuzca por fuera de la línea paleal. Impresiones de aductores grandes.



1, *C. marplatensis* derecha e interna; 2, *C. marplatensis* derecha externa; 3 y 4, Fotografía de *C. marplatensis* (tipo); 5, *C. maldonadoensis* externa; 6 y 7, *C. maldonadoensis* izquierda y derecha, internas; 8, 9 y 10, *C. maldonadoensis* de Mar del Plata.

A veces aparecen algunas flamulaciones rosadas muy tenues, y en forma radial. Visto con gran aumento, en ejemplares frescos se nota una microscópica astriación radial continua y hasta el borde.

Si bien Pilsbry la ha comparado con *C. lunulata* en la forma y estructura dental, observando la única figura detallada de Lamy de *C. lunulata* var. *parva* Adanms, *C. maldonadoensis* difiere en poseer el borde anterior más convexo y en cuanto a los dientes hay diferencias a saber: *Valva izquierda*, un lateral anterior (AII) que se prolonga hasta la impresión muscular, un gran cardinal (2) de posición divergente, una foseta que aloja el cardinal opuesto, el resilifer amplio cuyo borde anterior se levanta o no, formando a veces un cardinal rudimentario o nulo (4 b) y detrás del ligamento un lateral posterior (LP II) que en la zona umbonal se abulta notablemente.

Valva derecha: un lateral anterior (LAI) y un (LAIII) llevando un surco entre ellos, un primer cardinal (3 a) apenas marcado, foseta cardinal para alojar el gran cardinal (2), un cardinal potente (3 b), posteriormente el resilifer cuyo borde posterior se levanta y una fosa que aloja la cabezuela de (LPII), un lateral posterior (LPI) que también se abulta y se prolonga hasta el extremo posterior.

Medidas de C. maldonadoensis:

	Largo	Alto	Espesor	D. U. A.	D. U. P.
Material tipo.....	4,75	4	1,9		
Mar del Plata....	3,8	3,2	1,5	2,4	1,4
Mar del Plata....	4	3	1,6	2,7	1,3

Crassinella marplatensis n. sp.

Localidad tipo: Mar del Plata Est. 8 Goyena II Lat. 38°1′ S. Long. 57°26′ W.

Holotipo: ejemplar, valva derecha. Col. Mus. La Plata.

Medidas: Largo 4 mm, alto 3,1 D.U.A. 1.9 D.U.P. 2,1 mm.

Descripción: Valva triangular trigone, equivalva al parecer subequilateral a diferencia de *C. maldonadoensis*. Umbos salientes, opistogiros, menos curvo que en *C. maldonadoensis*. Borde anterior dorsal y posterior dorsal bajando rectamente a semejanza de *C. martinicensis* y *C. oregonensis*. La prolongación del borde ventral con-

vexo, forma con el borde posterior un ángulo de 90° y con el borde anterior un ángulo obtuso.

Periostraco ausente. Escultura formada por 6 crestas concéntricas gruesas, salientes, interespacios más amplios y al parecer cóncavos llevando estrías menores. Escudete plano, largo, notable por la ausencia de escultura. Lúnula poco delimitada y estrecha, apenas excavada en el centro.

La única valva presente (derecha) con fuertes impresiones de aductores y línea palear. Charnela con dos laterales AI y AIII con surco intermedio donde alojaría seguramente el PII izquierdo. Debajo del umbo se acomoda el (3 a) sumamente fino, una amplísima fosa que aloja el (2) izquierdo, un fuerte y potente cardinal (3 b), posteriormente el resilifer, y un lateral posterior simple (LPI), pero formando en la zona umbonal un grueso espesamiento (a modo de cardinal) terminado en una ligera curva siguiendo el borde posterior.

Observaciones: Presenta afinidad con *C. martinicensis* d'Orb. *C. oregonensis* Keen y *C. dalli* Ihering, fósil. Nuestra especie fue hallada a la profundidad de 20,10 m en arena fangosa.

(Agradezco la colaboración de la Srta. María Luisa Marín en la ejecución de los dibujos, muy bien logrados y al Sr. Luis Ferreira por las fotografías).

BIBLIOGRAFIA

Dall, 1879. *Mus. Comp. Zool.* 12 : 257.
D'Orbigny, 1845. *Moll. Cub.* II : 288-289, p. 27, figs. 21-23-24-26.
Castellanos, Z. 1967. *An. Com. Inv. Cient. Bs. As.* VIII : 263.
Castellanos, Z. Fáunula de moluscos del complejo bentónico de Mar del Plata. (En prensa).
Ihering, Von H. 1907. *An. Mus. Nac. Bs. As.* S. III. 7 : 280.
Keen, M. 1938. *Proc. Mal. Soc. London* 23 (1) : 18-32.
Lamy, E. 1917. *Man. de Conch.* 62 (4) : 203.
Pilsbry, 1897. *Proc. Acad. Nat. Sci. Phil.* : 295.
Verril and Busch, 1900. *Trans. Connec, Acad. Sci.* X : 518, lám. 68, fig. 11.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE PELICULAS DELGADAS DE PLATINO

Por JOSE M. HERAS [1]

RESUMEN

En películas transparentes de platino obtenidas por evaporación en ultra alto vacío y condensadas a 77°K, se investigó la dependencia de la resistencia eléctrica R con la temperatura de templado T. T. y el espesor *d*.

En el intervalo de espesores estudiado (23 a 250 Å), la dependencia de R con *d*, puede ser descripta por la teoría de Fuchs-Sondheimer.

El camino libre medio l de los electrones de conducción así calculado, aumenta con T. T., lo que puede relacionarse con el aumento del grado de ordenamiento de la película. El producto de l y la resistividad específica ρ_0, extrapolada para un material compacto con la misma concentración de fallas que el film, es prácticamente independiente de la temperatura de medida y templado.

Con temperaturas de templado de 400°K se eliminan la mayor parte de los defectos estáticos del retículo. La continuidad de las películas delgadas se destruye ya a 573°K, mientras que para las gruesas ocurre recién a 673°K.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von in Ultrahochvakuum aufgedampften und bei 77°K kondensierten Pt-Filmen mit der Temperungstemperatur T. T. und der Schichtdicke *d* untersucht.

Die Schichtdickenabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im untersuchten Dickenintervall (23 bis 270 Å) lässt sich mit Hilfe der Fuchs-Sondheimerschen Theorie der Weglängeneffekte beschreiben.

Die so ermittelte mittlere freie Weglänge l der Elektronen nimmt mit steigender Temperungstemperatur-bzw. steigendem Ordnungsgrad der Schichten zu. Das Produkt aus l und dem ermittelten spezifischen Widerstand ρ_0 für das kompakte Metall mit derselben Anzahl von Gitterfehlern des Filmes ist nahezu unabhängig von der Temperungs-und Messtemperatur.

Bei Tempern auf 400°K kann der grösste Anteil am Gitterfehler eliminiert werden. Dünne Filme zerreissen schon bei 573°K, dickere erst bei 673°K.

[1] Miembro de la Carrera del Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

1. INTRODUCCION

Es bien conocido que la adsorción o quimisorción de gases sobre películas metálicas delgadas, del orden de 100 Å de espesor, modifican por lo general además de otras propiedades, la resistencia eléctrica R_0 de la película pura [1]. Esta variación ΔR de la resistencia eléctrica es consecuencia de la influencia ejercida por las moléculas adsorbidas sobre los electrones de conducción. Para explicar esta influencia de las moléculas extrañas se han propuesto varios mecanismos:

a) Variación del número de electrones de conducción [2].

b) Variación de la movilidad de dichos electrones [3].

c) Desmetalización parcial por formación de compuestos superficiales [4].

La primera alternativa significaría que la molécula extraña tiene una gran afinidad electrónica, eliminando electrones del mecanismo de conducción. La segunda indica que la adsorción de gases introduce una perturbación en el metal que afecta al camino libre medio *l* de los electrones de conducción. Por último, la tercera alternativa implica una reducción de la sección del conductor.

Sin embargo, es lícito suponer que una alternativa no excluye las otras, y que el fenómeno de incremento de la resistividad involucre un mecanismo complejo en el que estén representádas en mayor o menor grado las posibilidades antes enumeradas.

Por ello, y para una correcta interpretación de los resultados experimentales obtenidos en estudios de adsorción, se debe conocer tanto la estructura como el mecanismo de la conducción eléctrica de las películas metálicas empleadas al estado perfectamente puro.

La estructura de films metálicos ha sido intensamente estudiada con ayuda de técnicas como microscopía electrónica [5], difracción de rayos X [6], difracción de electrones lentos [7], con resultados altamente coincidentes y que, para el caso de difracción de rayos X, hemos constatado para los metales de nuestro interés.

Actualmente se le dedica mucha atención al mecanismo de la conductividad eléctrica en películas metálicas delgadas, buscando de interpretar los fenómenos observados en términos de la teoría del camino libre medio de los electrones de conducción [8]. Pero los resultados experimentales para un mismo metal difieren de un

autor a otro en grado tal que exige a cada uno a realizar sus propias medidas a fin de poder utilizar los datos en forma congruente, cuando se quiere determinar el mecanismo de conducción en películas metálicas cubiertas con gases.

Por esta circunstancia es nuestro propósito describir en este trabajo la teoría, el método y los resultados experimentales en la determinación del camino libre medio de los electrones de condución en el platino, a fin de poder utilizar los datos en los estudios posteriores de adsorción.

2. PARTE TEORICA

A fin de considerar teóricamente las propiedades conductoras de cuerpos metálicos puros, se puede considerar a la estructura como integrada por:

a) *El gas de electrones* o electrones de conducción.
b) *El retículo ideal* formado por los iones ordenados en forma estrictamente periódica.
c) *Las desviaciones de la idealidad* ocasionadas por las fallas del retículo y la oscilación térmica de los iones.
d) *Los planos superficiales* que limitan físicamente al metal.

En base a esta división se desarrolla la teoría de las propiedades metálicas como interacciones entre los distintos componentes. A efectos de discutirlas conviene distinguir dos tipos:

I) Interacción de los electrones de conducción con el retículo iónico, sus fallas y los límites físicos del conductor.
II) Interacción de los electrones de conducción entre sí.

Debido a restricciones experimentales, se limita la discusión a las interacciones reunidas en el grupo I, puesto que para discutir las del grupo II, es necesario reducir las interacciones con las oscilaciones del retículo a un mínimo. En otras palabras, hay que trabajar a temperaturas alrededor del grado Kelvin.

En la teoría corpuscular de Drude y Lorentz, se representa la interacción de los electrones de conducción con los componentes de la estructura metálica como un *choque*. Dentro de esta descripción tiene un lugar preponderante el *camino libre medio l*, de los electrones de conducción. Este se define como la distancia recorrida por un electrón hasta reducir *e* veces, mediante choques con el

retículo, el impulso adquirido por la aplicación de un campo eléctrico (*e:* base de logaritmos naturales).

En el modelo dado por la mecánica cuántica, la interacción entre los electrones de conducción y los iones del retículo metálico se describe como un *acoplamiento* entre las vibraciones de los iones del retículo —que son función de la temperatura— y la onda asociada al electrón, que es solución de una ecuación de Schröringer. Sin embargo, la feliz descripción del choque que varía la dirección y el impulso de un electrón, y por consiguiente el camino libre medio, no pierde significado.

En la moderna teoría de los metales, que se basa en las proposiciones de Bloch ([9]), se considera a los electrones dentro del metal como distribuidos en bandas de energía, llenando varias de ellas completamente. Todos los electrones son libres de moverse a través del retículo, pero sólo aquellos que se encuentran en bandas de energía incompletas pueden contribuir a una corriente resultante y ser considerados como electrones libres a los efectos de la teoría de la conducción. El número N de electrones libres de un metal es del mismo orden que el número de átomos, sin embargo el número preciso depende de la configuración de la banda de energía y no necesita ser necesariamente un simple múltiplo o submúdtiplo del número de átomos.

En un metal, la distribución de los electrones entre los diferentes estados cuánticos es función de la temperatura. A temperaturas normales y en ausencia de fuerzas externas, la ley de distribución que se aplica es la de Fermi-Dirac. Cuando actúan fuerzas externas, como ser un campo eléctrico, esa distribución varía. Si repentinamente se elimina la causal de la perturbación, los electrones volverán a la distribucin original por medio de interacciones, "choques" en sentido figurado. La perturbación decrece siguiendo una ley exponencial con un tiempo característico τ. Este tiempo característico es el ***tiempo de relajación*** y en base a él puede definirse un camino libre medio l para electrones con una velocidad v_F en el nivel de Fermi:

$$l = \tau \cdot v_F \qquad (1)$$

El tiempo de relajación τ puede definirse en forma precisa para temperaturas T del metal mayores que su temperatura característica θ, es decir $\frac{\theta}{T} < 1$ por la siguiente relación ([10]):

$$\tau = \frac{32 \cdot \sqrt{2} \cdot m^{+3/2} \cdot a^3 \cdot M \cdot k \cdot \theta^2 \cdot E^{3/2}}{9 \cdot \pi \cdot h^2 \cdot C^2 \cdot T} \qquad (2)$$

en la que significa: M, la masa de un átomo; a, la constante de la red; k, la constante de Boltzmann; θ, la temperatura característica; m , la masa efectiva de un electrón; E, la energía de los electrones y C, una energía característica de la interacción y del orden de la correspondiente al nivel de Fermi; h, la constante de Plank y T, la temperatura absoluta del conductor.

Para metales con una sola banda de conducción y de la simetría cúbica, o de propiedades isotrópicas, es decir de estructura policristalina, la ecuación de Sommerfeld para la conductividad eléctrica σ_∞ puede expresarse:

$$\sigma_\infty = \frac{1}{\rho_\infty} = \frac{N \,.\, e^2 \,.\, \tau_{(E)}}{m\oplus} = \frac{N \,.\, e^2 \,.\, l}{(2\, m\oplus \,.\, E_F)^{1/2}} \qquad (3)$$

en la que N, es el número de electrones libres por unidad de volumen; *e*, es la carga del electrón; m$\oplus$, su masa efectiva; τ, su tiempo de relajación; *l*, su camino libre medio y E_F, su energía al nivel de Fermi.

Según Bloch, un electrón puede moverse libremente a través de un retículo cristalino perfecto y rígido. Por consiguiente el camino libre medio sería infinito y no habría resistencia, es la presencia de imperfecciones reticulares las que dan lugar a la resistencia eléctrica. Estas imperfecciones pueden ser tanto estáticas como dinámicas. Entre las estáticas se encuentran: las fronteras entre cristalitos, las tensiones, los átomos intersticiales y los átomos extraños. Las imperfecciones reticulares dinámicas son debidas al movimiento de los elementos del retículo, cuyos modos vibracionales están cuantizados y se los designa con el nombre de *fonones*. El número de fonones y en consecuencia la intensidad de las vibraciones aumenta con la temperatura y con ello, el número de "colisiones" electrón/fonón.

En base a esta descripción, la resistividad de un trozo masivo de metal puede separarse en 1º) una parte ideal, dependiente de las oscilaciones térmicas de los iones del retículo, es decir una dependencia *reversible* con la temperatura y 2º) una parte llamada resistividad residual, dependiente de la concentración de los defectos estáticos del retículo, pero independiente de la temperatura —siempre y cuando dicha concentración no sea afectada por cambios térmicos—. Esta generalización se la designa con el nombre de *Regla de Matthiessen*:

$$\rho_t = \rho_{i\,(T)} + \rho_r \qquad (4)$$

Al establecer esta regla, se ha omitido la interacción con los límites físicos del metal. De acuerdo a las ideas de Bloch existe este otro componente de la resistividad total del metal, debido a la dispersión de los electrones de conducción en las fronteras del espécimen. En un trozo masivo de metal, ese componente puede despreciarse; sin embargo, cuando se reducen una o más dimensiones (por ejemplo, cuando se trabaja con películas delgadas) el número de colisiones contra la superficie constituyen una fracción del total cada vez más importante. En películas muy delgadas, la componente de resistividad correspondiente depende en gran medida con el espesor. Este es el origen de la xpresión *efectos de tamaño*. La regla de Matthiessen queda entonces expresada por:

$$\rho_t = \rho_{i\,(T)} + \rho_r + \rho_{(d)} \qquad (5)$$

Cuando la concentración de defectos estáticos es influenciada por los cambios térmicos, como es el caso de películas delgadas, un aumento de temperatura ocasiona cambios irreversibles en la resistividad de la película. A fines comparativos, es imprescindible normalizar las temperaturas a las que se calienta el film antes de efectuar mediciones de resistividad. Esas temperaturas se las designa con el nombre de *temperaturas de templado* o *recocido*.

Como surge de las ecuaciones precedentes, la teoría de los metales de Bloch prevee 1º) que la resistividad específica de un conductor es función de su espesor y 2º) que el tiempo de relajación τ y con él el camino libre medio l de los electrones son funciones de la energía E que adquieren en el campo eléctrico.

Cuando se desea probar estas predicciones teóricas, es imprescindible medir las magnitudes fundamentales en la forma lo más directa posible. Como el camino libre medio es una longitud, se procura compararlo con otra longitud. Como el orden de magnitud es, a temperatura ambiente, de 300 Å y a 90° K de 1000 Å, es indispensable disponer al metal en forma de películas muy delgadas o alambres muy finos. Las mediciones se basan en la interacción de los electrones de conducción con las superficies que limitan al metal, que se traducen de acuerdo a la ecuación de Sommerfeld y la regla de Matthiessen en una dependencia de la resistividad ρ con el espesor, que permite el cálculo del camino libre medio l.

La ley que relaciona la disminución de la conductividad específica del metal con la variación de sus dimensiones, fue deducida primeramente por Fuchs ([11]) y se la usa actualmente en la forma

desarrollada por Sondheimer ([12]). Esta ecuación representa la conductividad específica σ, de un film metálico de espesor d, relativa a la del metal compacto σ_0, *con la misma concentración de fallas que el film*, en función del cociente espesor/camino libre medio $\chi = d/l$:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8\chi}(1 - e^{-\chi}) + \frac{3}{4}\chi\left(1 - \frac{\chi^2}{12}\right)\beta_{(\chi)} - \left(\frac{5}{8} + \frac{\chi - \chi^2}{16}\right)e^{-\chi} \quad (6)$$

donde la función $\beta_{(\chi)}$ queda definida por:

$$\beta_{(\chi)} = \int_{\chi}^{\infty} \frac{e^{-s}}{s}\, ds$$

en su deducción se supone que la superficie de Fermi es esférica y que el tiempo de relajación es isotrópico.

La valoración de los resultados experimentales en base a esta complicada ecuación se hace muy difícil porque l no puede representarse en forma explícita como función de σ y d y debe recurrirse a métodos gráficos o de computación. También es factible deducir de la función exacta aproximaciones para cuando el cociente $\chi << 1$, es decir películas muy delgadas o cuando $\chi >> 1$, o sea películas muy gruesas, obteniéndose:

I. *Películas delgadas*

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4}\chi\left(\ln\frac{1}{\chi} + 0{,}4228\right) \quad (7)$$

II. *Películas gruesas*

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8\chi} \quad (8)$$

Sin embargo, la exacta naturaleza de los efectos de tamaño dependen de la probabilidad cuántica de transición en la superficie del film, la que es función de la densidad de estados electrónicos en la superficie y del potencial de superficie. En última instancia, ellos dependen de los detalles de la superficie en cuestión. Como ésta, o su relación con la probabilidad de transición no es bien conocida, se evita este problema, suponiendo simplemente que una fracción p de las colisiones contra la superficie son completamente especulares y la otra fracción $(1-p)$ es completamente difusa. En estas condiciones y suponiendo además que el grado de especula-

ridad es el mismo para ambas caras del film, la ecuación de Fuchs-Sondheimer queda ([12])

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3\,(1-p)}{8\,\chi} + \frac{3\,(1-p)^2}{4\,\chi} \sum_{\nu=1}^{\infty} p^{\nu-1} \left\{ \beta_{(\chi\nu)} \cdot \left(\chi^2 \nu^2 - \frac{\chi^4 \nu^4}{12} \right) + \right.$$

$$\left. + e^{-\chi\nu} \left(\frac{1}{2} - \frac{5}{6}\chi\nu - \frac{\chi^2 \nu^2}{12} + \frac{\chi^3 \nu^3}{12} \right) \right\} \qquad (9)$$

con las siguientes aproximaciones:

I. *Películas delgadas*

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3\,(1+p)}{4\,(1-p)}\,\chi\,\ln\left(\frac{1}{\chi}\right) \qquad (10)$$

II. *Películas gruesas*

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8\,\chi}\,(1-p) \qquad (11)$$

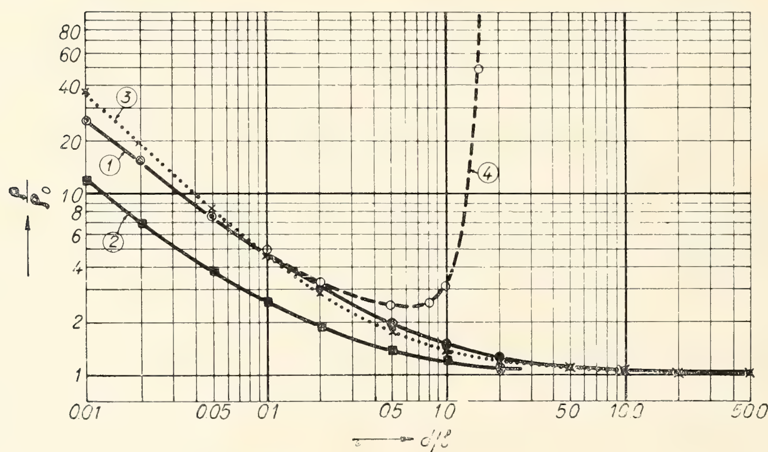


Fig. 1. — Representación de la ecuación de Fuchs-Sondheimer. Curva (1), función exacta para p = 0. Curva (2), función exacta para p = 0,5. Curva (3), Aproximación para películas gruesas. Curva (4), Aproximación para películas delgadas.

La figura 1 da una idea de la función exacta y sus aproximaciones representadas en la forma $\log\,(\rho/\rho_0) = f\,(\log\,\chi)$. A medida que el parámetro de especularidad p aumenta, la pendiente de la fun-

ción exacta disminuye, como se ve en la figura, donde además de la curva para p = o, se representó la correspondiente a p = 0,5. La aproximación para películas delgadas es válida para valores de $\chi<0,1$; la deducida para películas gruesas, para valores de $\chi>2$. Estimando que para 273° K el camino libre medio l de los electrones de conducción es del orden de 300 Å, se ve que la aproximación para películas delgadas sólo permite trabajar con espesores de película menores que 30 Å mientras que la aplicable a películas gruesas requiere espesores mayores que 600 Å.

Para poder detectar las variaciones de resistencia eléctrica que se producen al adsorber moléculas extrañas sobre un film metálico, la experiencia enseña que no conviene trabajar con películas de espesores menores que 25 Å ni mayores de 500 Å. Esto se debe a que, en el primer caso, resulta difícil la reproducción de datos e inclusive puede llegarse a la destrucción de la película o por lo menos del mecanismo de conducción típicamente metálico; en el segundo caso, las variaciones de resistencia son tan pequeñas, que resulta difícil medirlas con la exactitd necesaria. Esto significa que para la evaluación de los datos experimentales no puede recurrirse a ninguna de las aproximaciones y debe aplicarse la comparación directa con la función exacta.

3. PARTE EXPERIMENTAL

A fin de medir las variaciones de resistencia eléctrica con el máximo de exactitud, como ya se indicó es indispensable disponer al metal en forma de películas muy delgadas y puras, con espesores variables entre 25 y 500 Å.

De las distintas técnicas de obtención, es la de deposición de los vapores metálicos sobre un sustrato enfriado y en condiciones de ultra alto vacío (10^{-10} mm Hg), la que da películas más puras y resultados más reproducibles ([13]).

El aparato se construyó íntegramente en vidrio Pyrex 7740, con todas sus partes soldadas entre sí y dispuesto de tal manera que pueda ser calentado eléctricamente a 400° C. Las técnicas de trabajo y el diagrama de un equipo de esa naturaleza ya se describió en publicaciones anteriores ([13]).

Como los resultados de las mediciones se utilizarán posterior-

mente para la interpretación de las variaciones de resistencia con la adsorción de gases, se debe recurrir a una celda de medida de geometría similar a la celda de adsorción. Esta debe ser de geometría esférica, a fin de proveer una distribución uniforme sobre la superficie metálica de las moléculas extrañas cuya adsorción se estudia. En la figura 2 se muestra la celda utilizada.

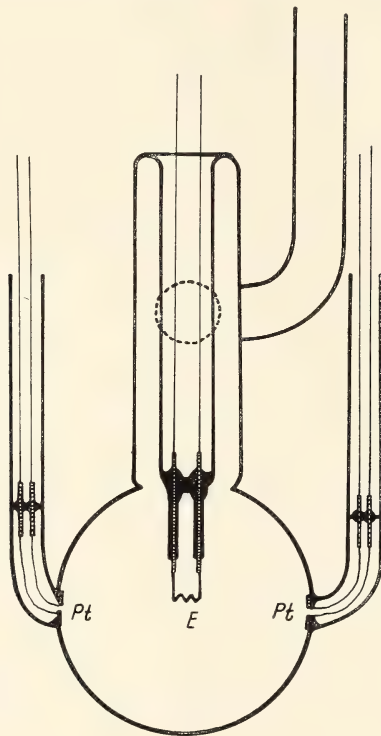


Fig. 2. — Celda para mediciones de resistencia. E, espiral de alambre de W 0,3 mm ∅ recubierto con alambre de Pt 0,05 mm ∅. Pt, contactos de platino forma de arandela.

Los vapores metálicos provienen de una espiral E, hecha de tungsteno 0,3 mm ∅, y sobre la que se enrollaban cantidades de alambre de platino 0,05 mm ∅ tales para mantener una relación en peso de W:Pt alrededor de 4:1, para evitar en lo posible la formación de soluciones sólidas de bajo punto de fusión. Principalmente se utilizó Pt 999,99 $^0/_{00}$ de la firma Johnson, Matthey y Co. Eventualmente y a fin de comprobar el efecto de las impurezas, se utilizó Pt 999 $^0/_{00}$ fundido al vacío de la firma W. C. Heraeus así como otro, también 99 $^0/_{00}$ pero de la firma A. Molho y de 0,10 mm ∅.

Para formar la película, se calentaba la espiral eléctricamente a temperaturas muy próximas al punto de fusión del Pt (1769° C) a fin de evitar que se corte por formación localizada de soluciones sólidas de bajo punto de fusión. De esta manera se tenía una presión de vapor de Pt tal, que permitía depositar la película a una velocidad media de 2,5 Å/minuto. Sin embargo, para constatar el efecto de velocidades de evaporación distintas, se depositaron películas a velocidades de 0,6 Å/min y 8 Å/min. Los vapores de platino se condensaban sobre las paredes de la celda enfriadas con nitrógeno líquido (77° K). También se estudió el efecto de condensar la película a la temperatura del oxígeno líquido (90° K).

La resistencia eléctrica se medía entre dos contactos de platino (Pt, en la fig. 2), con forma de arandela de 12 mm ∅ y 0,01 mm de espesor, adheridos en forma perfectamente opuesta sobre la zona ecuatorial de la celda, por fusión localizada de la pared de vidrio. Se empleó para la medida el método de cuatro cables, ya sea con un puente Thomson para valores de resistencia R menores que 10 Ohmios, o con uno de Wheatstone ([14]), para valores mayores; ambos de la firma Siemens y Halske. Como instrumentos de cero se utilizó indistintamente un galvanómetro de espejo de la firma Siemens y Halske con una sensibilidad de 0,2 μV por mm con la escala a 5 m, o un nanovoltímetro de la firma Keithley. Para evitar el falseamiento de datos debido a potenciales termoeléctricos, se hacían dos lecturas, invirtiendo para cada una el sentido de la circulación de la corriente, tomando como valor real el promedio. De esta manera, las lecturas eran independientes de los cables de conexión y de una exactitud mejor del 0,2 $^0/_{00}$.

Una vez obtenida la película del espesor deseado, se la mantenía a 77° K hasta que la variación relativa de resistencia Δ R/R en un minuto alcance un valor de normalización, preestablecido en 0,2 $^0/_{00}$. A continuación se calentaba la celda a 90° K, manteniendo esa temperatura hasta que nuevamente $\Delta R/R \leqq 0{,}2\ ^0/_{00}\ \mathrm{min}^{-1}$. Esta operación se denomina templado o recocido y el tiempo variaba de 90 minutos para películas grusas (300 Å) hasta 300 minutos para películas delgadas (25 Å). Enfriando nuevamente la celda a 77° K se puede determinar la influencia que el templado a 90° K tiene sobre el valor de la resistencia medido a 77° K. Con el mismo procedimiento se calentó la celda en forma sucesiva a 195, 273, 473 y 673° K. Luego de cada uno de estos templados se determinaban con toda exactitud los valores de la resistencia eléctrica a 77, 90, 195

y 273° K, desde luego sin sobrepasar la temperatura del correspondiente templado.

De esta manera, cada experiencia permitía estudiar la influencia de la temperatura de templado sobre la conductividad eléctrica de *una* película de espesor determinado. Realizando varias experiencias, cada una con un espesor de película distinto, se estudiaba la influencia del espesor sobre la conductividad eléctrica en los distintos grados de ordenamiento de la película, caracterizados por la temperatura de templado.

El espesor medio de las películas se obtenía en base a la superficie del sustrato cubierta y los gramos de platino evaporados, determinados espectrofotométricamente mediante el método del $SnCl_2$, luego de la disolución del film en *agua regia*. Los espesores oscilaron entre 25 a 260 Å y se los debió corregir en 2 Å por la pequeña cantidad de Pt incorporada por los contactos y conductores de la celda al disolver la película.

Eventualmente, luego del templado a la temperatura máxima, se siguió en forma continua la variación de R en función de la temperatura entre 77 y 673° K, medida con un termómetro a resistencia de platino, calibrado. Para temperaturas comprendidas entre 77 y 283° K, se introdujo la celda en un seudotermostato constituido por un Dewar relleno de limaduras de bronce. Para las temperaturas entre 283 y 673° K se utilizó un horno eléctrico constituido por un bloque de aluminio cilíndrico de 25 mm de pared. La velocidad de calentamiento en ambos casos pudo regularse en 0,5° C/minuto.

4. LAS EXPERIENCIAS Y SUS RESULTADOS

Cuando se calienta a las películas metálicas en forma continuada, se lleva a una temperatura tal que la resistencia eléctrica *aumenta indefinidamente en forma irreversible*. Esta temperatura es la de coagulación o ruptura del film y se determinaron para el platino valores comprendidos entre 573° K para películas delgadas (25 Å) y 673° K para las gruesas (260 Å).

Por debajo de las respectivas temperaturas de coagulación, un calentamiento produce un ordenamiento de la película que se traduce en una *disminución irreversible* de la resistencia eléctrica. El máximo de ordenamiento se alcanza a los pocos minutos de calentar a la temperatura de ruptura. En esa circunstancia, la resis-

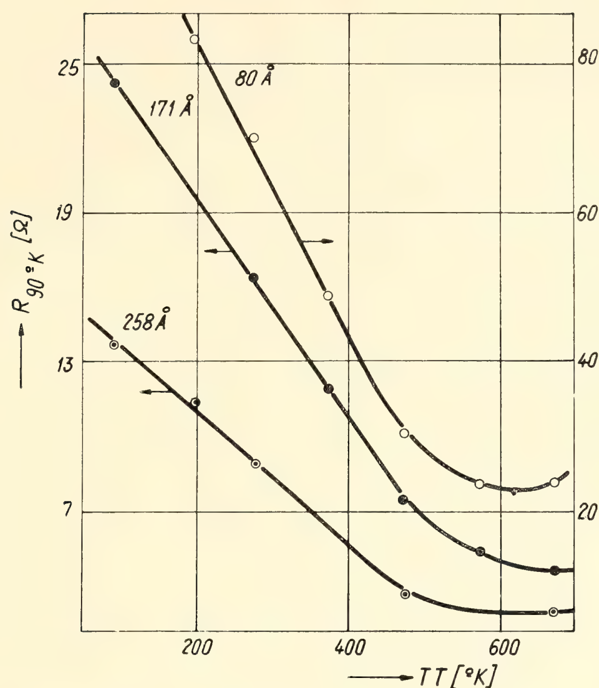


Fig 3. — Variación de la resistencia de la película, medida a 90°K, con el aumento de la temperatura de templado T. T. Parámetro : espesor *d* de las películas

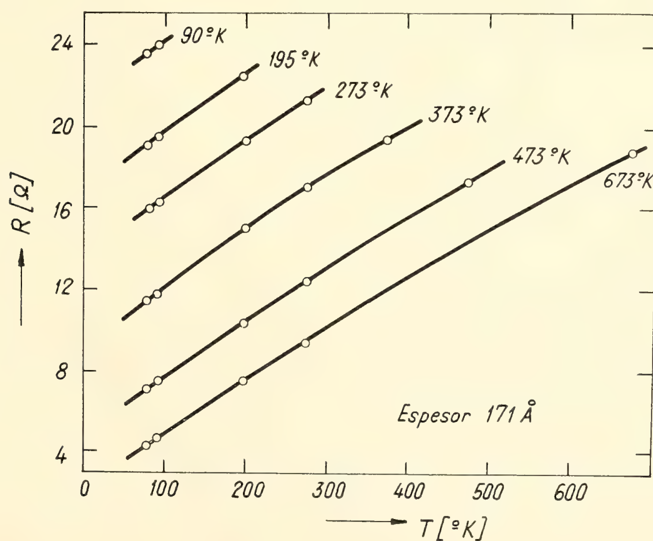


Fig. 4. — Variación de la resistencia de una película de 171 Å de espesor con la temperatura de medida T. Parámetro : temperatura de templado T. T.

tencia eléctrica de la película pasa por un mínimo. Esto puede apreciarse en la figura 3, en la que se representó la resistencia de la película medida a 90° K en función de la temperatura de templado T.T, teniendo como parámetro el espesor *d*.

Para todos los espesores y grados de ordenamiento estudiados, el coeficiente de temperatura de la resistencia resultó positivo, co-

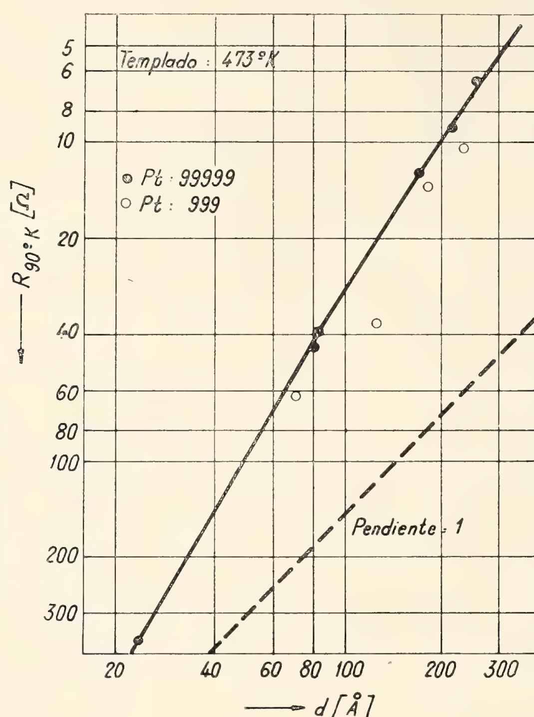


Fig. 5. — Variación de la resistencia, medida a 90°K, con el espesor *d*, para películas templadas a 473°K. La recta punteada de pendiente = 1 indica la dependencia para el metal masivo.

mo se aprecia en la figura 4. De esa figura también se desprende que dicho coeficiente es prácticamente independiente de la temperatura de templado T.T. puesto que todas las curvas transcurren en forma más o menos paralela.

A fin de comprobar la dependencia de la resistividad de películas delgadas de plantino con el espesor, se graficó el log (1/R) en función del log (*d*), de acuerdo a la ecuación:

$$R = \rho \, (F/d) \qquad (12)$$

donde R, es la resistencia medida en Ohmios; ρ, es la resistividad específica del platino; F, es un factor de proporcionalidad adimencional, que reúne las condiciones geométricas del conductor, excepto el espesor *d*. Su valor se obtiene en forma aproximada, considerando al conductor como una esfera hueca y despreciando el casquete que falta en uno de los polos. Se obtiene así que $F = \frac{2{,}303}{\pi}$

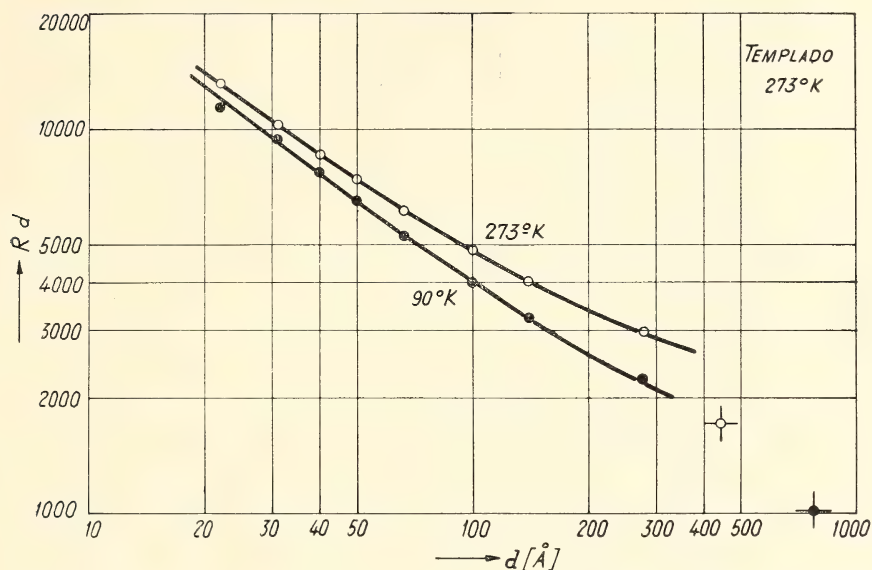


Fig. 6. — Representación de los datos experimentales obtenidos a 90 y 273°K, de acuerdo a la ecuación de Fuchs-Sondheimer, luego del templado a 273°K. Las cruces indican el desplazamiento del origen de coordenadas de la curva teórica.

log Cotg ($\varphi/2$), donde φ queda definido como la mitad del ángulo subtendido por el contacto de platino desde el centro de la esfera.

En la figura 5 se ve que las película no se comportan como el material compacto: no se obtienen rectas con pendiente 1 (recta punteada), sino curvas con mayor pendiente. Esto implica una dependencia de la resistividad con el espesor y por lo tanto puede aplicarse la teoría de Fuchs-Sondheimer, a fin de calcular el camino libre medio de los electrones de conducción.

En base a dicha teoría se efectuó la representación gráfica de la ecuación exacta como (Fig. 1):

$$\log \rho - \log \rho_0 = f\ (\log d - \log l) \qquad (13)$$

TABLA I

Camino libre medio l, resistividad específica intrínseca ρ_0 y su producto en función de la temperatura de medida y de la temperatura de templado T. T.

T. T. °K	l [Å]				$\rho_0 \cdot 10^6$ [Ω . cm]				$l \cdot \rho_0 \cdot 10^{12}$ [Ω . cm²]			
	77°K	90°K	195°K	273°K	77°K	90°K	195°K	273°K	77°K	90°K	195°K	273°K
77	540	—	—	—	29,2	—	—	—	157,5	—	—	—
90	545	515	—	—	27,2	29,2	—	—	148,4	150,2	—	—
195	695	560	540	—	20,2	24,7	26,2	—	140,3	138,2	141,4	—
273	925	900	635	380	14,4	14,8	20,6	29,9	132,8	132,8	130,6	113,7
673	1320	935	320	217	3,1	4,2	11,1	15,9	40,9	38,9	35,4	34,4

De acuerdo a la geometría de nuestra celda $\rho = (R.d)/F$. Pero como el factor geométrico F no puede calcularse con la debida exactitud, se reemplazó ρ por el producto $R.d$ y a F se lo incorporó junto con ρ_0, y se representan los datos experimentales en la forma:

$$\log (R \,.\, d) = f\ (\log d) \tag{14}$$

La comparación de los datos experimentales con la función exacta se hace desplazando en forma paralela la curva teórica, representada en una hoja de plexiglas según la ecuación (13), sobre los puntos experimentales representados según la ecuación (14), hasta lograr la mejor superposición posible. De esta manera, y de acuerdo al desplazamiento del origen de coordenadas de la curva teórica respecto de la experimental, queda definida una diferencia de abscisas que es el logaritmo de l y una diferencia de ordenadas que es el logaritmo del producto $\rho_0 . F$. Como ya se indicó antes, no tiene objeto el empleo de la aproximación para películas gruesas (ecuación 8), puesto que el rango de espesores en que se trabajó corresponde al de más error de esa aproximación.

La figura 6 muestra un ejemplo típico de cálculo. Para la representación gráfica, se tomaron los datos de R y d de curvas similares a las dadas en las figuras 5 y 7, para poder eliminar así la dispersión de datos experimentales. El desplazamiento del origen de coordenadas se lo indica con una cruz. De manera similar se operó con las resistencias medidas a las distintas temperaturas y para todos los templados. En la tabla I se dan los resultados de los cálculos. En ella significa: T.T., la temperatura de templado en °K; l, el camino libre medio de los electrones de conducción a las distintas temperaturas indicadas; ρ_0, la resistividad específica del metal masivo *con la misma estructura que la película* y calculada en base a la diferencia de ordenadas con la curva teórica dividiendo por el factor geométrico F.

5. DISCUSION

Un coeficiente de temperatura de la resistencia positivo, indica que las películas obtenidas no tienen estructura insular y por lo tanto, el efecto túnel no condiciona la conductividad eléctrica. Los resultados de Neugebauer y Webb [15] obtenidos en películas de platino con espesores menores de 20 Å, posiblemente correspondan

a películas de espesores reales mucho menores, o simplemente que ya estaban impurificadas al iniciar las medidas ya que ese autor trabajó con presiones del orden de 10^{-6} mmHg. [1].

En todas las películas se pudo comprobar que la resistencia medida entre los contactos de platino pasaba en pocos minutos y en forma continua de un valor $R > 10^{13}$ Ohmios al iniciar la evaporación a otro $R = 10^{4}$ Ohmios, notándose apenas un ennegrecimiento de las paredes de la celda y teniendo la película un espesor estimado en 5 Å. Resultados similares a los nuestros fueron encontrados por Chirigos ([16]) estudiando nucleación de Ag sobre Cu, en vacíos comprendidos entre 10^{-5} y 10^{-10} mmHg. Hruska y Pound ([17]), tomando datos de ese autor, informan que para una supersaturación dada, la nucleación es mucho más rápida en ultra alto vacío (10^{-10} mmHg). Las experiencias efectuadas en alto vacío, (10^{-6} mmHg) mostraron que el efecto de las impurezas consiste aparentemente en cambiar el carácter del sustrato, afectando el valor de algunos parámetros, como el ángulo de contacto entre núcleos, pudiendo conducir a una *estructura insular del depósito.* Además, en investigaciones realizadas por Hughes y Levinstein ([18]) se demostró que los gases residuales disminuyen el valor del tiempo medio de permanencia del átomo sobre la superficie, modificando por ello la velocidad de nucleación y crecimiento de la película.

Todos estos resultados vienen en apoyo de lo encontrado en el presente trabajo: el mecanismo de conducción para películas de Platino evaporadas en ultra alto vacío y con espesores mayores de 20 Å es estrictamente metálico. Por esta circunstancia, y teniendo en cuenta que la estructura del platino es cúbica a caras centradas con 0,6 electrones de conducción por átomo, es factible tratar los resultados experimentales con la teoría de Fuchs-Sondheimer.

El efecto de impurezas sobre los valores experimentales puede apreciarse en la figura 5. Los círculos indican experiencias realizadas con platino 999 ‰ de pureza. La resistividad es mayor en un 17 % de la correspondiente para el espesor, lo que está de

[1] En experiencias efectuadas por el autor del presente trabajo y todavía no publicadas, en las que se hizo actuar pequeñas cantidades de H_2O sobre películas de Pt de espesores del orden de 100 Å, se pudo comprobar que la formación de una capa monomolecular a 77°K, trae aparejado un aumento relativo de la resistencia eléctrica del orden de 10 ‰. Sobrepasada la capa monomolecular, con un $\Delta R/R = 12$ ‰, la presión de equilibrio sobre la película al elevar la temperatura a 273°K era del orden de 10^{-5} mmHg.

acuerdo con la teoría: mayor resistividad por dispersión de los electrones de conducción por átomos extraños.

El efecto de la velocidad de deposición de la película se aprecia en la figura 7, donde los puntos correspondientes a las películas de 80 Å y 218 Å, que fueron depositadas la primera a 0,6 Å/min

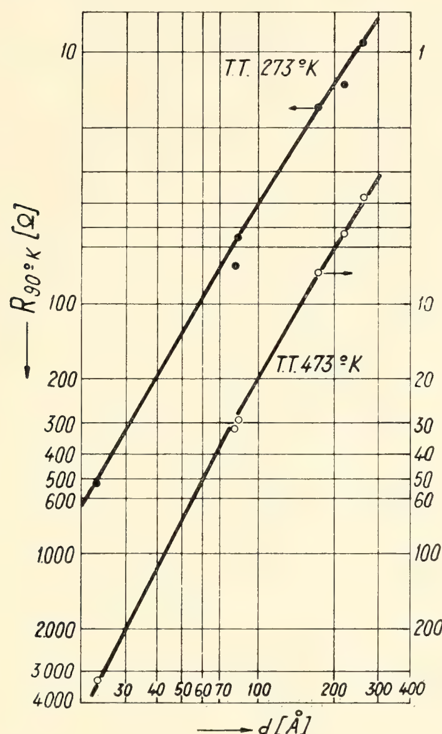


Fig. 7. — Variación de la resistencia medida a 90°K en función del espesor de la película, luego del templado a 273 y 473°K

y la segunda a 8 Å/min, no entran en la curva para un templado T.T. = 273° K, pero sí cuando la película es templada a 473° K. Una velocidad de deposición demasiado lenta, trae como consecuencia la incorporación de átomos gaseosos extraños en la estructura de la película. Estos se eliminan en gran medida al templar a elevadas temperaturas, causando un golpe de presión de hasta varios órdenes ([13]), según sea el vacío previo a la evaporación. Es esa elevada concentración de átomos gaseosos extraños, la que ocasiona una dispersión de los electrones de conducción con el consiguiente aumento de la resistividad de la película, respecto de otra evapora-

da más rápidamente. Sin embargo, una velocidad de deposición muy rápida, no da tiempo a los átomos a reordenarse sobre la superficie enfriada a 77° K, originando una gran concentración de defectos que permanecen congelados en la estructura y sólo se eliminan por un prolongado templado a temperaturas elevadas. Esas fallas reticulares son la causa de la mayor resistividad.

El efecto de la temperatura de templado, que se aprecia en la figura 3, en la que se representa la resistencia medida a 90° K en

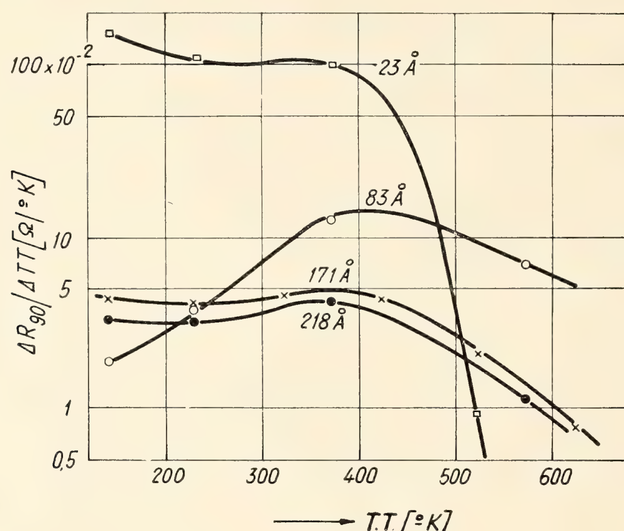


Fig. 8. — Variación de la resistencia medida a 90°K y producida por cada incremento △ T. T. en la temperatura de templado T. T., en función de esta temperatura.

función de la temperatura de templado, teniendo al espesor *d* como parámetro, queda mucho mejor esquematizado en la figura 8. En ella se ha representado la disminución de resistencia, medida a 90° K, producida por cada incremento en la temperatura de templado T.T., en función de esa temperatura y teniendo como parámetro el espesor *d* de la película. En ella se ve que la máxima eliminación de fallas estáticas ocurre a temperaturas en las cercanías de los 400° K. Una excepción la constituye el film de 23 Å, el que tiene una elevada concentración de fallas reticulares que ya se eliminan a 150° K, pero que de cualquier manera a 400° K presenta como todos una pronunciada disminución del efecto de ordenamiento. En otras palabras, la temperatura de templado de 400° K

está asociada a la energía necesaria para la eliminación de la mayor parte de las fallas reticulares.

La dependencia encontrada entre el camino libre medio y la temperatura de medida T y la de recocido T.T. (Tabla I), está de acuerdo a lo esperado en base a la teoría: para T = constante, l aumenta al elevarse T.T. pues se favorece la recristalización de la película y con ello la eliminación de la dispersión de electrones en las fallas reticulares por un lado, y la disminución de la interacción de los electrones con las fronteras de los cristalitos por el otro. Para T.T. = constante, l disminuye al aumentar T porque se incrementa la interacción fonón/electrón.

Una comparación directa con valores de l dados en la literatura para otros metales no es posible, porque ellos se refieren a películas depositadas a temperaturas superiores a los 400° K, es decir para películas que ofrecen un ordenamiento tal que el tamaño de los cristalitos es mayor que su espesor (6), lo que se traduce en una deformación del retículo (19). De la expeciencia previa del autor, surge que a los fines catalíticos es mejor trabajar con películas templadas a TT. < 400° K. Por esta circunstancia nuestro estudio abarcó temperaturas de templado bajas.

El valor encontrado a 273° K para la resistividad específica intrínseca de las películas (aquella resistividad que mostrarían las películas si no hubiera efectos de tamaño), es recién después del templado a 673° K, comparable al valor dado para el metal masivo muy puro ($\rho_o = 15.9 . 10^{-6}\,\Omega . \text{cm}$ y $\rho_{oo} = 9.81 . 10^{-6}\,\Omega . \text{cm}^{+1}$). Esto es otra indicación de que aún luego de templar a 673° K las películas muestran una mayor concentración de defectos que el metal compacto. Esto es explicable por el elevado punto de fusión del platino (2042° K) que no posibilita a los átomos tener a 673° K una movilidad tan marcada como para eliminar la mayor parte de los defectos estáticos del retículo. Generalmente se acepta como temperaturas óptimas de templado aquéllas superiores al tercio de la temperatura de fusión.

[1] Este valor figura en la hoja de características proporcionada por la firma proveedora del platino : Johnson, Matthey and Co. de Londres.

6. CONCLUSIONES

Una vez más queda bien claro que en películas metálicas delgadas evaporadas en ultra alto vacío, el mecanismo de la conductividad eléctrica es estrictamente metálico ([13]).

Como los datos experimentales pueden interpretarse perfectamente con la teoría de Fuchs-Sondheimer, el método permitirá sacar interesantes conclusiones cuando se estudie la adsorción de gases sobre películas de platino.

Considerando que cada punto experimental en las figuras 5 y 7 provienen de un ensayo distinto, para el que hubo que construir una espiral de características controladas, ubicarla perfectamente en el centro de la celda, hacer un vacío del orden de 10^{-10} mmHg, evaporar una película en condiciones estrictamente similares, medir la resistencia eléctrica con precisión, mantener perfectamente las normas de templado y finalmente determinar un espesor medio por disolución de la película; la dispersión de datos es pequeña y la reproducibilidad muy satisfactoria.

Agradecimiento. El autor expresa su agradecimiento al Director del Instituto Superior de Investigaciones, Dr. D. h. c. H. J. Schumacher por el permanente interés demostrado y la cesión de equipos y medios materiales. A la Fundación Alexander von Humboldt, por la donación de costosos equipos y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina por los subsidios otorgados.

BIBLIOGRAFIA

1. Suhrmann, R. *Advances in Catalysis,* tomo VII. Academic Press, New York, 1955, pág. 303.
2. *a*) Suhrmann, R. y Schulz, K. *Z. physik. Chem. Neue Folge, 1,* 69 (1954).
   b) Suhrmann, R. *Ber. Bunsenges. physik. Chem., 60,* 804 (1956).
3. Zwietering, P., Kocks, H. L. T. y van Heerden, C. *J. Phys. Chem. Solids, 11,* 18 (1959).
4. *a*) Sachtler, W. M. H. y Dorgelo, G. J. H. *Z. physik. Chem. Neue Folge, 25,* 69 (1960).
   b) Hansen, H. *Ber. Bunsenges. physik. Chem., 66,* 726 (1962).
5. Suhrmann, R., Gerdes, R. y Wedler, G. *Z. Naturforschung, 18* a, 1208 y 1211 (1963).
6. Suhrmann, R., Wilke, H. G., Reusmann, G. y Wedler, G. *Z. physik. Chem. Neue Folge, 26,* 85 (1960).

7. a) Lander, J. J. *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. II, Pergamon Press, Oxford, 1965.
b) May, J. *Ind. and Eng. Chem.*, *57*, 19 (1965).
8. a) Mayer, H. *Physik. dünner Schichten*, tomo 2, Wissenschaft. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1955.
b) Mayer, H., en *Structure and Properties of Thin Films*, J. Wiley and Sons, New York, 1959, pág. 225.
9. Bloch, F. *Z. Physik.*, *52*, 555 (1928).
10. Wilson, A. H. *Theory of Metals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1953, pág. 264.
11. Fuchs, R. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, *34*, 100 (1938).
12. Sondheimer, E. H. *Adv. Phys.*, *1*, 1 (1952).
13. Heras, J. M., Viscido de Heras, L., Wedler, G. y Suhrmann, R. *Anales Asoc. Quím. Argentina*, *53*, 143 (1965).
14. a) Smith, F. E. *Phil Mag.*, *24*, 541 (1912).
b) Mueller, E. F. *Bur. Standards Bull.*, *13*, 547 (1916-17).
c) Mueller, E. F., en *Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry*. Reinhold Pub. Corp. New York, 1941, pág. 162.
15. Neugebauer, C. A. y Webb, M. B. *J. App. Physics*, *33*, 74 (1962).
16. Chirigos, J. N. *Tesis doctoral*, Carnegie Institute of Technology, 1957.
17. Hruska, S. J. y Pound, G. M., en *Progress in Solid State Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1965, pág. 129.
18. Hughes, F. L. y Levinstein, H. *Phys. Rev.*, *113*, 1029 (1959).
19. a) Wedler, G. y Wissmann, P. *Thin Solid Films*, *2*, 391 (1968).
b) Wedler, G. y Wissmann, P. *Z. Naturforschung A 23*, 1537 y 1544 (1968).

Instituto Superior de Investigaciones
Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata

INDICE GENERAL DEL TOMO CXC

SERIE I, CIENCIAS

SERIE II, CIENCIAS APLICADAS

ANALES DE LA COMISION DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Científica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados a la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.